



**Lúcia Catarina  
Miranda Garizo Mota**

**Utilização da Coagulação Direta na Produção de  
Peças de Porcelana**





**Lúcia Catarina  
Miranda Garizo Mota**

**Utilização da Coagulação Direta na Produção de  
Peças de Porcelana**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia dos Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Margarida Tavares Lopes de Almeida, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e do Doutor Augusto Luís Barros Lopes, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro



## **O júri**

Presidente

**Prof. Doutor Pedro Manuel Lima da Quintanilha Mantas**

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro**

Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

**Eng. Carlos Américo Almeida Machado Pinto**

Ceramic Technical Manager do grupo Vista Alegre Atlantis

**Prof<sup>a</sup> Doutora Maria Margarida Tavares Lopes de Almeida**

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Augusto Luís Barros Lopes**

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro



## **Agradecimentos**

Ao longo da realização deste projeto contei com o apoio de diversas pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para que a sua realização fosse possível.

A todos eles, para além de dedicar umas breves palavras, gostaria de dizer um: Muito Obrigada!

Em primeiro lugar, aos meus pais, António e Lúcia Mota, ao meu irmão Tomás Mota e aos meus avós, principalmente, Maria Lucila Miranda e Carlos Costa, pelo apoio, incentivo e confiança que depositaram em mim. Sei que nem sempre foi fácil, mas sem o vosso apoio e amor nada disto teria sido possível. A vocês dedico este trabalho.

À Professora Doutora Margarida Almeida e ao Professor Doutor Augusto Lopes, pela orientação, disponibilidade e apoio demonstrados ao longo de todo o trabalho.

Ao Engenheiro Carlos Pinto e a toda a sua equipa da Vista Alegre Atlantis por me terem acolhido e por toda a disponibilidade, paciência e incentivo sempre demonstrados.

Aos meus amigos e colegas que de alguma forma sempre demonstraram o seu apoio

À Rede Nacional de Microscopia Eletrónica pela disponibilização do equipamento





## Palavras-chave

Processamento coloidal, enchimento sob pressão, enchimento por coagulação direta, segregação das partículas, D-Glucurono-6,3-lactona.

## Resumo

No fabrico de cerâmicos, a obtenção de microestruturas homogêneas é importante para melhorar a qualidade do produto final. No processo de enchimento sob pressão, esse objetivo é impossibilitado pela segregação das partículas que ocorre durante a consolidação das peças e que conduz à obtenção de microestruturas heterogêneas. Este fenómeno é provocado pelas correntes de escoamento de água no interior do molde e acontece quando o tamanho das partículas em suspensão difere significativamente do tamanho médio de partícula.

O presente trabalho teve como objetivo a redução da segregação das partículas em peças de porcelana conformadas por enchimento sob pressão e, consequentemente, os defeitos associados a este fenómeno aumentando, assim, a qualidade do produto final. Para tal combinou-se o enchimento sob pressão com o enchimento por coagulação direta (ECD), através da adição de uma lactona, mais precisamente o D-Glucurono-6,3-lactona – DGL, à barbotina de enchimento das peças de porcelana.

A decomposição da DGL por ação da temperatura conduz a uma variação do pH e ao aumento da viscosidade da suspensão. Esta variação de pH pode ser descrita por um modelo cinético proposto neste trabalho. O aumento da viscosidade resultante da decomposição da DGL promove a agregação das partículas em suspensão, conduzindo à formação de uma rede tridimensional que reduz a segregação das partículas por tamanhos ou densidades.

A análise das peças obtidas em ensaios laboratoriais, realizados em condições que pretendiam simular as utilizadas industrialmente, não permitiram extrair qualquer conclusão sobre a influência do DGL e da temperatura na segregação das partículas.

A microestrutura das peças obtidas nos ensaios industriais apresenta heterogeneidades, independentemente da temperatura e da concentração de DGL utilizada. Estas heterogeneidades resultam da migração do material argiloso para a periferia da peça. O aumento da temperatura de processamento para 40°C sem adição de DGL intensificou este fenómeno, devido à diminuição da viscosidade da suspensão. Contudo, foi observada um aumento do grau de homogeneidade das peças processadas a 40 °C na presença de 1,5% de DLG.

No presente trabalho estudou-se ainda a utilização do ECD no processamento de peças de porcelana, exclusivamente através da coagulação da suspensão. Nestes ensaios, não foi possível obter corpos com resistência mecânica suficiente para a sua desmoldagem e manipulação ao fim de 7 horas.



## Keywords

Colloidal processing, pressure casting, direct coagulation casting (DCC), particle segregation, D-glucuronic-6,3-lactone

## Abstract

In the production of ceramics, the casting of pieces with homogeneous microstructures is important for improving the quality of the final products. In pressure casting this goal is difficult to achieve due to the particle segregation phenomenon during the piece consolidation that leads to heterogeneous microstructures. This phenomenon is caused by the flow of water inside the mold and occurs when the size of the particles in suspension differs significantly from their average particle size.

The main objective of this work was to reduce the segregation of particles during the pressure casting process of porcelain bodies and, consequently, the defects associated to this phenomenon. To achieve this goal, pressure and direct coagulation (DCC) castings were combined, adding D-glucuronic-6,3-lactone – (DGL) to the slurry used in the industrial porcelain pressure casting process. The thermal activated decomposition of the DGL promotes a pH change and an increase of the slurry viscosity. This pH shift can be described by a kinetic theoretical model proposed in this work. The viscosity increase of the slurry promotes the aggregation of the particles that leads to the formation of a three-dimensional network that prevents, or at least reduces, the segregation by sizes or densities.

From the results of laboratorial tests performed in conditions that attempted to reproduce the industrial conditions it was not possible to extract any conclusion about the influence of DGL thermal decomposition on the particle segregation phenomenon.

The microstructures of all samples from industrial tests revealed heterogeneities regardless the processing temperature and concentration of DGL used. Such heterogeneities can be attributed to the migration of clay material to the periphery of the pieces. An increase to 40 °C of the processing temperature without DGL addition promoted an increase of this phenomenon, due to a slurry viscosity decrease. However, when 1,5% of DGL was added to the slurry at same temperature, an increase of the homogeneity degree was observed in the obtained pieces.

In the present work, it was also studied the casting of ceramic pieces using complete coagulation of the suspension through DCC process by thermal decomposition of DGL. In these tests, it was not possible to produce porcelain bodies with mechanical strength for demolding, after 7 hours.



# Índice

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Processos de fabrico .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.Porcelana.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. <i>Matérias-primas.....</i>	<i>5</i>
2.1.2. <i>Cozedura da porcelana tri-axial – fenómenos físico-químicos.....</i>	<i>6</i>
<b>2.2.Conformação .....</b>	<b>7</b>
2.2.1. <i>Conformação por via seca ou semisseca.....</i>	<i>8</i>
2.2.2. <i>Conformação por via plástica .....</i>	<i>8</i>
2.2.3. <i>Processamento coloidal .....</i>	<i>8</i>
2.2.3.1. <i>Carga elétrica na superfície das partículas de argila .....</i>	<i>9</i>
2.2.3.2. <i>Estabilidade coloidal – Teoria DLVO.....</i>	<i>12</i>
2.2.3.3. <i>Reologia das suspensões .....</i>	<i>13</i>
2.2.3.3.1. <i>Tixotropia.....</i>	<i>15</i>
2.2.3.3.2. <i>Efeito dos desfloculantes .....</i>	<i>15</i>
2.2.3.4. <i>Enchimento por barbotina .....</i>	<i>17</i>
2.2.3.5. <i>Enchimento sob pressão.....</i>	<i>18</i>
2.2.3.6. <i>Enchimento por coagulação directa (ECD) .....</i>	<i>19</i>
2.2.3.6.1. <i>Reações de autodecomposição activadas termicamente .....</i>	<i>21</i>
2.2.3.6.2. <i>Reações catalisadas enzimaticamente .....</i>	<i>22</i>
<b>3. Realização experimental .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1.Caracterização da suspensão .....</b>	<b>25</b>
3.1.1. <i>Determinação da concentração de sólidos.....</i>	<i>25</i>
3.1.2. <i>Determinação da densidade da suspensão.....</i>	<i>25</i>
3.1.3. <i>Medida do pH da suspensão .....</i>	<i>25</i>
3.1.4. <i>Medida da viscosidade aparente da suspensão.....</i>	<i>26</i>
<b>3.2.Conformação de peças por enchimento sob pressão.....</b>	<b>26</b>
3.2.1. <i>Ensaaios laboratoriais .....</i>	<i>26</i>

3.2.2. <i>Ensaaios semi-industriais</i> .....	27
3.3.Caracterização das peças obtidas por enchimento sob pressão.....	28
3.3.1. <i>Microscopia electrónica de varrimento (SEM)</i> .....	28
3.3.2. <i>Difração de raios X</i> .....	29
3.3.3. <i>Análise térmica gravimétrica</i> .....	29
3.4.Conformação das peças por coagulação direta .....	29
 4. Resultados e discussão.....	 31
4.1.Caracterização do material inicial.....	31
4.2.Efeito da decomposição do DGL.....	34
4.3.Combinação do enchimento sob pressão e o enchimento por coagulação direta.....	47
4.3.1. <i>Ensaaios laboratoriais</i> .....	47
4.3.2. <i>Ensaaios semi-industriais</i> .....	51
4.4.Utilização do DGL para coagulação completa .....	59
 5. Conclusões .....	 63
 Referências .....	 66
 Anexo .....	 72

## Índice de figuras

Figura 1- Representação esquemática do comportamento de partículas de caulinite em meio aquoso. (a) distribuição de carga numa partícula; (b) ambiente alcalino → suspensão desfloculada; (c) ambiente ácido → formação de agregados de partículas devida a interações do tipo bordo/face. ....	10
Figura 2 - Representação esquemática da dupla camada elétrica.....	11
Figura 3 - Curva da energia potencial de interação das partículas segundo a teoria de DLVO. $V_r$ - forças electroestáticas repulsivas, $V_a$ - forças atractivas de van der Waals ..	12
Figura 4 - Relação entre a velocidade de corte, $\dot{\gamma}$ e a tensão de corte, $\tau$ de vários sistemas: (a) newtoniano (b) pseudo-plástico; (c) binghamiano; (d) dilatante.....	14
Figura 5 - Curva de desfloculação típica de uma suspensão argilosa com refloculação devido ao excesso de desfloculante .....	16
Figura 6 - Processo de enchimento por barbotina: (a) a suspensão é vazada para o molde de gesso poroso; (b) absorção do líquido suspensor; (c) vazamento da suspensão em excesso; (d) desmoldagem.....	18
Figura 7 - Destabilização de uma suspensão por aumento da força iónica ( $\Delta I$ ) e variação de pH ( $\Delta pH$ ) .....	20
Figura 8 - Reação de hidrólise da D-Glucurono-6,3-lactona em contacto com água .....	22
Figura 9 - (a) Baróide (b) Secção da peça produzida através do baróide. $P$ é a pressão aplicada à suspensão .....	27
Figura 10 - Forma e dimensão das peças produzidas no ensaio semi-industrial por enchimento sob pressão .....	28
Figura 11 - Curva da pressão-tempo utilizada nos ensaios semi-industriais por enchimento sob pressão .....	28
Figura 12 - Difractograma de raios X do material sólido que constitui a suspensão estudada. ....	31
Figura 13 - Curva de variação da viscosidade aparente com o valor de pH para a suspensão inicial (45 vol% sólidos). Os valores foram obtidos à temperatura ambiente e para uma velocidade de corte $\dot{\gamma} = 12.6 \text{ s}^{-1}$ .....	32

Figura 14 - Efeito da velocidade de corte na viscosidade aparente ( $\eta$ ) da suspensão inicial (45 vol% sólidos) para diferentes temperaturas. Todos os ensaios foram realizados para valores de pH aproximadamente igual a 7,5. $T_{amb}$ – Temperatura ambiente .....	33
Figura 15 - Variação do valor do pH da suspensão inicial (45 vol% sólidos) com a temperatura. $T_{amb}$ - temperatura ambiente .....	34
Figura 16 - Variação do pH da suspensão de 45 vol% sólidos com diferentes concentrações de DGL (0,5, 1,5, 2 e 3%) para as temperaturas de (a) 30°C; (b) 40°C e (c) 70°C.....	35
Figura 17 - Variação do pH da suspensão de 55 vol% sólidos com diferentes concentrações de DGL (1,5, 2 e 3%) para as temperaturas de (a) 30°C e (b) 70°C .....	36
Figuras 18 - Variação do pH da suspensão com 45 vol% sólidos e diferentes concentrações de DGL (0,5, 1,5, 2, 3%) para as temperaturas de (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C. Símbolos: valores experimentais; linhas: valores propostos pelo modelo cinético .....	39
Figura 19 - Variação do pH da suspensão com 55 vol% sólidos e diferentes concentrações de DGL (1,5, 2, 3%) para as temperaturas de (a) 40°C e (b) 70°C. Símbolos: valores experimentais; linhas: valores propostos pelo modelo cinético.....	40
Figura 20 - Variação do pH de uma suspensão de alumina provocada pela decomposição do DGL, obtida experimentalmente por Studart à temperatura ambiente (símbolos) e prevista através do modelo cinético (linha) .....	42
Figura 21 - Representação de Arrhenius da variação das constantes cinéticas das reações de hidrólise do DGL e de dissociação do ácido glucurónico na suspensão de 45 vol% sólidos.....	44
Figura 22 - Variação da viscosidade da suspensão com $pH_{inicial}=7,5$ com o tempo de coagulação para diferentes concentrações de DGL. (a) suspensão de 45 vol% sólidos à temperatura de 40°C (b) suspensão de 55 vol% sólidos à temperatura de 40°C e (c) suspensão de 55 vol% sólidos à temperatura de 70°C. Na figura (a) é apresentada uma ampliação para os 15 minutos iniciais da decomposição do DGL.....	45
Figura 23 - Imagem obtida por SEM da microestrutura da amostra conformada nos ensaios laboratoriais a 6 bar durante 30 min sem adição de substrato. A imagem foi obtida na zona central da secção transversal da peça após cozedura a 1400°C.....	48
Figura 24 - Imagens obtidas por SEM das microestruturas das amostras conformadas nos ensaios laboratoriais a 6 bar durante 30 min a 40°C com diferentes concentrações de DGL: (a) sem DGL; (b) 0,1%; (c) 0,3 %; (d) 0,5%. As imagens foram obtidas na zona central da secção transversal das peças após cozedura a 1400°C.....	48



Figura 25 - Imagem obtida por SEM da microestrutura da peça de porcelana conformada por enchimento sob pressão à temperatura ambiente sem adição de substrato. A imagem foi obtida na zona central da secção transversal da peça após cozedura a 1400°C .....	51
Figura 26 - Imagens obtidas por SEM das microestruturas das peças de porcelana conformados por enchimento sob pressão à temperatura de 40°C para diferentes concentrações de DGL: (a) sem GDL, (b) 0,1%, (c) 0,3%, (d) 0,5% e (e) 1,5%. As imagens foram obtidas na zona central da secção transversal das peças após cozedura a 1400°C .....	52
Figura 27 - Quociente da soma das intensidades dos picos mais intensos relativos à caulinite e ao quartzo no centro e na periferia das peças conformadas à temperatura ambiente e a 40°C, com diferentes concentrações de DGL.....	55
Figura 28 - Perdas de peso obtidas entre 450 e 575°C, no centro e na periferia das peças conformadas à temperatura ambiente e a 40°C, com diferentes concentrações d DGL..	56
Figura 29 - Diferença da percentagem de perda de peso entre a periferia e o centro obtidas entre 450 e 575°C, das peças conformadas à temperatura ambiente e a 40°C, com diferentes concentrações de DGL.....	56
Figura 30 - Imagens obtidas por SEM das microestruturas da peça de porcelana conformada por enchimento sob pressão (a) à temperatura ambiente, sem adição e (b) a 40°C com 1,5% de DGL. As imagens foram obtidas na zona central da secção transversal da peça após cozedura a 1150°C .....	57
Figura 31 - Curva de desfloculação para a suspensão de 55% sólidos sem adição de DGL e à temperatura ambiente .....	60
Figura 32 - Curvas de variação da viscosidade em função do pH para as suspensões com 45 e 55 vol% sólidos sem adição de DGL, à temperatura ambiente .....	60
Figura 33 - Variação da resistência mecânica com o tempo de coagulação dos corpos, conformados a 40°C, com diferentes concentrações de DGL .....	61
Figura 34 - Variação da resistência mecânica com o tempo de coagulação dos corpos, conformados a 70°C, com diferentes concentrações de DGL .....	62

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Alguns tipos de porcelana de acordo com a aplicação e respectivas composições. Percentagens ponderais .....	4
Tabela 2 - Principais fenómenos físico-químicos que ocorrem durante a cozedura .....	7
Tabela 3 - Exemplos de reações internas de variações do pH de suspensões .....	21
Tabela 4 - Características das suspensões utilizadas. $\rho$ – densidade, $\eta_{ap}$ – viscosidade aparente para $\dot{\gamma} = 12,6 \text{ s}^{-1}$ , $\text{pH}_0$ – pH inicial da suspensão. Resultados obtidos à temperatura ambiente .....	31
Tabela 5 - Parâmetros das equações (12, 14 e 15) obtidos do ajuste do modelo cinético aos valores experimentais de pH das suspensões diferentes concentrações de DGL e temperaturas. No cálculo dos valores $K_1$ e $K_2$ considerou-se a concentração de DGL expressa em moles por litro de água.....	43
Tabela 6 - Valores experimentais das constantes $k$ e $E$ das equações 17 e 18 .....	45

## Lista de abreviaturas

ATG	Análise térmica gravimétrica
DGL	D-glucurono-6,3-lactona
DRX	Difração de raios X
ECD	Enchimento por coagulação direta
EP	Enchimento sob pressão
Pie	Ponto isoelétrico
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
VAA	Vista Alegre Atlantis

## Lista de símbolos

$K_m$	Permeabilidade do molde
$K_c$	Permeabilidade da peça
$K_1$	Constante cinética da reação de hidrólise
$K_2$	Constante cinética d reação de dissociação
$L$	Espessura da parede formada
$N$	Número de medidas
$N$	Ordem de reação da hidrólise
$M$	Ordem de reação da hidrólise
$P$	Pressão
$P_m$	Porosidade do molde
$P_{susp}$	Peso da suspensão
$P_s$	Peso do material sólido
$R$	Constante dos gases perfeitos
$R$	Desvio quadrático médio
$T$	Tempo
$V$	Velocidade
$V_c$	Volume da fração sólida da peça
$V_s$	Volume da fração sólida na suspensão

$V_{\text{picnómetro}}$	Volume do picnómetro
$T$	Tensão de corte
$H$	Viscosidade
$\dot{\gamma}$	Velocidade de corte
$\rho_s$	Densidade do material sólido
$[A]$	Concentração da lactona
$[B]$	Concentração do ácido fraco

### 1. Introdução

Na indústria cerâmica, têm sido feitos esforços significativos na otimização dos processos de conformação de forma a aumentar a qualidade dos produtos e reduzir os custos industriais relativos às perdas de material. Estes custos incluem não só o preço das matérias-primas como também o valor que vai sendo incorporado à peça em cada fase do processo a que é submetida.

O enchimento sob pressão (EP) é um método de conformação coloidal muito utilizado no setor da loiça utilitária e decorativa da indústria cerâmica e baseia-se na capacidade de escoamento da água através de um molde polimérico poroso, sobre a ação de uma pressão de compressão da suspensão contra a parede do molde. Durante este processo, a formação da peça ocorre do exterior para o interior, através da acumulação das partículas junto a ambas as paredes do molde até à sua completa união. Em comparação com o enchimento tradicional, este método permite uma redução do tempo de conformação e elevados níveis de automação e de produtividade. Adicionalmente o processo conduz ao aumento da densidade e, consequentemente, menores deformações durante o processamento da peça. A natureza polimérica dos moldes permite um elevado tempo de vida útil e reprodutibilidade de formas devido à sua elevada resistência ao desgaste. Adicionalmente, os moldes não necessitam de secagem e por isso exigem menos espaço de armazenamento. Apesar destas vantagens, o EP favorece a segregação das partículas durante a formação da peça: as partículas com maior tamanho ou densidade acumulam-se no centro da peça e as partículas mais finas acumulam-se nas zonas mais próximas da parede do molde. Este fenómeno é provocado pelas correntes de escoamento de água no interior do molde e é fortemente dependente das características reológicas da barbotina, sendo, geralmente, responsável por uma diminuição da resistência mecânica da peça devido à fraca coesão das paredes e à separação completa destas resultando na formação de bolha de ar durante a cozedura. Com este trabalho pretendeu-se reduzir o fenómeno de segregação de partículas durante o EP e, consequentemente, os defeitos associados ao processo implementado na empresa Vista Alegre Atlantis (VAA) onde este defeito representa aproximadamente 3% da produção por enchimento sob pressão

Para atingir este objetivo combinaram-se duas técnicas de processamento coloidal: o enchimento sob pressão e o enchimento por coagulação direta (ECD).

O ECD consiste na coagulação de uma suspensão por ação de reações químicas internas de decomposição de um reagente orgânico (substrato). Essas reações de decomposição podem ser ativadas termicamente, provocando a autodecomposição do substrato, ou catalisadas por ação duma enzima.

A combinação do EP e do ECD foi conseguida através da adição, à suspensão utilizada pela VAA, de um substrato que, por ação da temperatura, sofre hidrólise, promove a agregação das partículas em suspensão após esta ser injetada no molde. A agregação das partículas deverá conduzir à formação de uma rede tridimensional de partículas que impedirá, ou pelo menos reduzirá, a sua segregação por tamanhos ou densidades.

O presente trabalho está organizado em cinco capítulos, constituindo a introdução o primeiro deles. No capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica dos aspetos mais relevantes relativos ao processo de fabrico (em particular os processos de conformação por via coloidal) e da reologia das suspensões argilosas. No capítulo III é efetuada uma descrição dos métodos e condições experimentais utilizadas no trabalho. No capítulo IV apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos. No capítulo V são apresentadas as conclusões gerais do trabalho.

## **2. Processos de fabrico**

O processo de fabrico dos cerâmicos consiste numa sequência de operações que tem como objetivo proceder às modificações necessárias para transformar as matérias-primas em produtos finais.

No processamento dos cerâmicos utilizam-se uma ou mais matérias-primas, um ou mais líquidos e um ou mais aditivos de processamento de modo a obter um sistema (barbotina, pasta plástica ou granulado seco/semisseco) com a consistência mais adequada ao processo de conformação utilizado.

A primeira fase da produção de quase todos os cerâmicos consiste na preparação e tratamento e mistura das matérias-primas. Segue-se a conformação que pode ser efetuada através de várias técnicas, dependendo da complexidade da forma que se deseja obter e da consistência do material. Após a conformação das peças segue-se a secagem. Esta consiste na remoção dos líquidos de processamento existentes no produto conformado, levando a diminuição de massa e variações dimensionais dos corpos. A operação de secagem é uma das fases mais delicadas de todo o processo produtivo cerâmico, uma vez que a ocorrência de gradientes térmicos e de humidade pode conduzir ao aparecimento de tensões mecânicas, suscetíveis de gerar defeitos nos produtos, deformações e fissuras, que inutilizam ou reduzem os níveis de qualidade da peça final.

Posteriormente, os produtos conformados são sujeitos a uma primeira cozedura onde adquirem resistência mecânica suficiente para as etapas de acabamento e vidragem. Uma cozedura a temperaturas superiores permite que as peças adquiram as características desejadas, sendo submetidas, por fim, a um controlo de qualidade.

### **2.1. Porcelana**

A porcelana é um produto cerâmico denso e de cor branca, translúcido, com um elevado teor em mulite e porosidade aberta nula [1]. Nas porcelanas tradicionais, também denominadas porcelanas triaxiais, as matérias-primas principais utilizadas são o caulino, o quartzo, o feldspato e as argilas.

Estas porcelanas são geralmente classificadas de acordo com a temperatura de cozedura, sendo denominadas porcelanas duras quando resultam de uma temperatura de

cozedura de aproximadamente 1380°C a 1460°C e porcelana quando resulta de uma temperatura de cozedura inferior (tipicamente entre 1170°C e 1270°C).

A porcelana pode também ser classificada de acordo com a sua aplicação. Na tabela 1 encontram-se alguns tipos de porcelana e respetivas composições.

**Tabela 1 - Alguns tipos de porcelana de acordo com a aplicação e respetivas composições [2].**  
**Percentagens ponderais.**

	<b>Caulino (%)</b>	<b>Quartzo (%)</b>	<b>Feldspato (%)</b>
<b>Porcelana utilitária</b>	40 – 60	18 – 30	12 - 35
<b>Porcelana decorativa</b>	40 – 50	22 – 40	20 – 32
<b>Porcelana sanitária</b>	25 – 40	30 – 36	24 – 45
<b>Porcelana elétrica</b>	40 – 50	20 – 28	22 - 40

Existem outros tipos de porcelana para além da porcelana tradicional, tais como: porcelana frita (que contém na sua composição 30 – 50% de caulino, 25 – 35% de quartzo e 25 – 35% de frita) e porcelana de ossos (que contém na sua composição aproximadamente 25% de caulino, 25 % de quartzo e feldspato e 50% de cinza de ossos) [2].

Após cozedura a microestrutura das porcelanas é caracterizada pela presença de partículas de mulite, envolvidas por uma matriz vítrea. A microestrutura é influenciada pela temperatura de queima, pelas dimensões iniciais das partículas e pela composição das matérias-primas (como, por exemplo, o teor em óxidos alcalinos e de feldspato).

As propriedades mecânicas dos cerâmicos são fortemente dependentes de uma interação complexa entre vários parâmetros de processamento tais como: as características e composição das matérias-primas, as condições de mistura e conformação e os parâmetros de sinterização, entre os quais a atmosfera do forno, a velocidade de aquecimento/arrefecimento, a temperatura de patamares e a duração do ciclo de cozedura [2-7].

No processamento das porcelanas, os produtos conformados são sujeitos a uma primeira cozedura (chacotagem). Neste estágio as peças adquirem resistência mecânica necessária para as etapas seguintes. As peças chacotadas são vidradas e decoradas, sendo necessário que, nesta fase, os produtos tenham porosidade suficiente para a receção do vidrado por absorção da água em que este se encontra suspenso. Os produtos



são então sujeitos a uma segunda cozedura, a temperatura superior à primeira, adquirindo as características desejadas, sendo, posteriormente, submetidos a um controlo de qualidade.

### **2.1.1. Matérias-primas**

As principais matérias-primas utilizadas na produção da porcelana tradicional são o caulino, as argilas, o feldspato e o quartzo. O material argiloso confere plasticidade à mistura, sendo o responsável pela trabalhabilidade da pasta, permitindo obter a forma desejada.

O feldspato é um fundente, responsável pela diminuição da temperatura de cozedura, uma vez que funde a temperaturas baixas relativamente aos restantes componentes, formando uma fase líquida. A fase líquida facilita o transporte de matéria e preenche os poros promovendo a densificação da peça. Durante o arrefecimento, a fase líquida que rodeia as partículas solidifica e promove a ligação entre as partículas consolidando o produto. O tamanho médio dos grãos do feldspato moído tem influência na temperatura de cozedura: quanto mais fino for o material maior será a quantidade de fase líquida a uma dada temperatura.

A composição do feldspato influencia fortemente a microestrutura final, uma vez que determina a viscosidade da fase vítrea. Na porcelana é utilizado preferencialmente o feldspato potássico pois este forma um fundido com viscosidade relativamente elevada à temperatura de cozedura, resultando, portanto, numa boa estabilidade da forma da peça, evitando distorções durante o processo de cozedura.

O quartzo contraria a plasticidade excessiva que os minerais argilosos conferem à pasta, evitando deformações das peças. Evita também retrações excessivas e deformações durante a cozedura e a secagem e facilita a eliminação de água durante a secagem.

O tamanho das partículas de quartzo tem influência na resistência mecânica das porcelanas. O quartzo residual, ou seja, que não se dissolve durante a cozedura, é responsável pelo desenvolvimento de tensões e diminuição da resistência mecânica, devido à diferença da expansão térmica das partículas de quartzo e da matriz vítrea envolvente. Esta diferença é particularmente acentuada quando ocorre a transformação de quartzo- $\beta$  a quartzo- $\alpha$  durante o arrefecimento a 573°C podendo provocar a formação

de fissuras na peça cuja extensão depende do tamanho das partículas de quartzo e da velocidade de arrefecimento imposta.

Com vista a melhorar a resistência mecânica das porcelanas, várias tentativas têm sido feitas para substituir o quartzo por outros materiais tais como: pirofilite [8, 9], cinzas provenientes das centrais termoelétricas [10-12], alumina [13] e silimanite [14].

### **2.1.2. Cozedura da porcelana tri-axial – fenómenos físico-químicos**

A evolução da microestrutura e as principais transformações de fase dos corpos de porcelana triaxial durante a cozedura [2, 4, 11, 15] encontram-se representadas na tabela 2.

A caulinite sofre uma desidroxilação por volta de 500-600°C, transformando-se em metacaulinite que, aproximadamente a 950-1000°C, se decompõe numa fase do tipo espinela de não-equilíbrio e sílica amorfa. A temperaturas superiores a 1100°C a espinela transforma-se em mulite primária e sílica.

Devido a esta série de reações, a mulite primária ocorre sob a forma de agregados de pequenos cristais ( $< 0,5 \mu\text{m}$ ) nos grãos de caulino remanescentes [15]. A mulite secundária tem a forma de agulhas longas ( $> 1 \mu\text{m}$ ) e é originada a cerca de 1200°C pela reação que ocorre nos grãos de caulino e feldspato remanescentes [15,16].

A temperaturas superiores a 1250°C, o quartzo dissolve-se e forma uma zona rica em sílica amorfa. A velocidade de dissolução das partículas de quartzo depende do seu tamanho, dissolvendo-se tanto mais rapidamente quanto menor for o tamanho. A temperaturas superiores a 1400°C o corpo de porcelana apresenta uma microestrutura constituída por fase vítrea, mulite e algum quartzo residual.

A dissolução do quartzo é muito importante na cozedura da porcelana, uma vez que o aumento da concentração de sílica aumenta a viscosidade da fase líquida. Deste modo, a diminuição da viscosidade da fase líquida com o aumento da temperatura é compensada pela dissolução da sílica garantindo a estabilidade da peça contra distorções durante a sinterização.

Tabela 2 - Principais fenómenos físico-químicos que ocorrem durante a cozedura. [17]

	Temperatura (°C)	Alterações físico-químicas
Chacotagem	Até 100-120	Libertação da água de conformação (água livre) acompanhada de retração da peça
	100-200	Perda de água adsorvida
	200-400	Oxidação e eliminação de matéria orgânica com libertação de gases
	500-600	Perda de água de constituição da caulinite e formação de metacaulinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )
	~ 573	Transformação do quartzo- $\alpha$ em quartzo- $\beta$ (acompanhada de aumento de volume)
	700-950	Decomposição de carbonatos e sulfuretos com libertação de óxidos gasosos de carbono e enxofre
	1000	A metacaulinite transforma-se numa estrutura do tipo espinela ( $\text{SiAl}_2\text{O}_5$ ) e sílica livre amorfa
Alto fogo	~ 1100	Início da dissolução do quartzo, que se acentua com o aumento da temperatura (até 1400°C)
	1100-1150	A espinela da metacaulinite transforma-se em mulite primária e sílica
	1200	Início da formação de mulite secundária

## 2.2. Conformação

Existem vários processos de conformação dos cerâmicos que, em função da quantidade de humidade, podem ser classificados como conformação por via seca ou semisseca, conformação por via plástica e processamento coloidal. A escolha do método depende da complexidade da forma da peça que se deseja obter, taxa de produção e das propriedades finais pretendidas.

### **2.2.1. Conformação por via seca ou semisseca**

A conformação por via seca ou semisseca é efetuada através da prensagem de pós secos, que contêm 0-10% de água, ou semissecos, com uma percentagem de água no intervalo de 10-15% [1]. Os pós são colocados num molde sendo exercida uma força de consolidação através de um punção (prensagem unidirecional) ou através de um fluido sob pressão (prensagem isostática). A densidade aparente aumenta com o aumento da pressão de prensagem devido a fenómenos de rearranjo, deformação plástica e fratura dos grânulos e partículas.

### **2.2.2. Conformação por via plástica**

Na conformação por via plástica utilizam-se pastas argilosas com uma quantidade de água de cerca de 20% [18]. As pastas não se deformam pela ação da gravidade conservando a forma que lhes é impressa por aplicação de uma força. A conformação por via plástica engloba processos como extrusão, prensagem e conformação por contramoldagem.

### **2.2.3. Processamento coloidal**

O processamento coloidal consiste na dispersão das partículas sólidas num meio líquido, geralmente água. O principal objetivo da dispersão de um pó cerâmico num líquido consiste na eliminação de aglomerados garantindo um bom empacotamento e homogeneidade do compacto formado.

A conformação de peças, através deste método, inclui os seguintes passos: remoção do líquido existente em suspensão, secagem da peça (de modo a remover o líquido ainda existente e conferir-lhe a resistência mecânica necessária para as etapas seguintes), seguindo-se a cozedura de modo a obter-se um corpo denso com a microestrutura e as propriedades desejadas.

O processamento por via coloidal é um processo de conformação muito utilizado na indústria cerâmica, apesar da sua baixa produtividade quando comparado com processos por via seca ou plástica. O sucesso deste processo de conformação depende da correta

manipulação e controlo das forças interpartículas na suspensão. Este método permite a obtenção de corpos com melhor homogeneidade e reprodutibilidade, sendo para tal necessário que a suspensão satisfaça as seguintes condições: tenha baixa viscosidade e uma boa dispersão e estabilidade [19, 20]. A conformação de corpos com formas complexas e custo relativo reduzido do processo são outras das vantagens deste tipo de processamento.

Existem, no entanto, desvantagens na utilização do processamento por via coloidal, tais como as baixas velocidades de processamento e a possibilidade de ocorrência de segregação das partículas, devido a diferenças de tamanho ou de densidades das partículas presentes em suspensão. Este efeito ocorre durante o processo de consolidação que envolve a remoção do líquido, causando heterogeneidades microestruturais e reduzindo, consequentemente, a resistência mecânica dos corpos sinterizados. Vários métodos têm sido estudados com vista à redução da segregação das partículas, tais como: aumento da concentração de sólidos, controlo de tamanho e da distribuição de tamanho das partículas e manipulação das forças de interação entre as partículas.

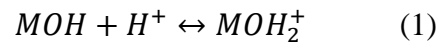
O processamento coloidal inclui métodos como enchimento por barbotina, enchimento sob pressão, enchimento por centrifugação, enchimento por coagulação direta, entre outros.

### **2.2.3.1. Carga elétrica na superfície das partículas de argila**

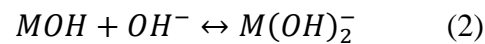
O comportamento de uma suspensão argilosa é fortemente condicionado pela presença de carga elétrica na superfície das partículas (figura 1 (a)) cuja origem provém de:

- a) substituições isomórficas na estrutura do mineral argiloso de um catião por outro com menor número de oxidação, dando origem a uma carga negativa localizada nas faces basais das partículas argilosas e que é independente do pH do meio;
- b) interrupção da periodicidade da estrutura cristalina da partícula de argila por rutura das ligações Si-O ou Al-O em locais de crescimento ou rutura (bordos) das partículas. Quando em suspensão, estes locais dão origem a hidróxidos anfotéricos, cuja carga elétrica é influenciada pelo pH do meio suspensor.

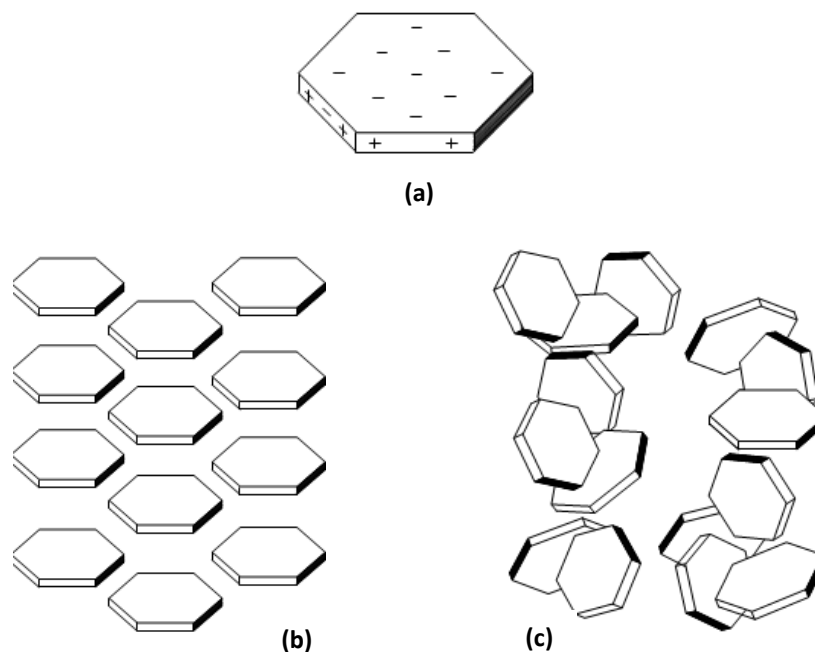
Para valores reduzidos de pH, a carga efetiva nos bordos das partículas argilosas será positiva devido à adsorção de prótons segundo a reação:



Para valores elevados de pH, a carga elétrica efetiva será negativa por adsorção de iões  $OH^-$ , de acordo com a reação:



Se o pH for inferior ao ponto isoelétrico dos bordos das partículas em suspensão (pie), estes locais apresentam carga positiva, o que gera uma força de atração eletrostática entre os bordos e as faces, dando lugar à formação de agregados de grande volume, que retêm no seu interior grandes quantidades de líquido suspensor (figura 1 (c)) . Neste caso, a suspensão apresenta uma viscosidade elevada. Quando o pH é superior ao ponto isoelétrico, as bases e os bordos das partículas apresentam carga negativa, criando um efeito de repulsão eletrostática entre as partículas, originando suspensões com baixa viscosidade (figura 1 (b)).



**Figura 1 - Representação esquemática do comportamento de partículas de caulinite em meio aquoso. (a) distribuição de carga numa partícula; (b) ambiente alcalino → suspensão desfloculada; (c) ambiente ácido → formação de agregados de partículas devida a interações do tipo bordo/face.**  
[21]

As cargas à superfície das partículas afetam a distribuição de cargas do meio na região interfacial partícula-líquido [22]. Os iões existentes em solução com carga de sinal contrário (contraíões) são atraídos em direção à superfície, enquanto os iões com carga do mesmo sinal (coiões) são repelidos, formando a dupla camada elétrica (figura 2) [23].

Desta forma, a primeira camada que se forma junto da superfície das partículas é constituída por iões de carga contrária fortemente ligados por atração eletrostática que constituem a camada de Stern. Os iões localizados para além da camada de Stern, formam a camada difusa. Nesta camada ainda há uma concentração elevada de iões de sinal contrário ao da superfície mas também existem iões com carga de sinal igual. Para além da camada difusa, encontra-se no meio suspensor uma concentração de cargas positivas e negativas semelhante.

Deste modo, pode considerar-se que a dupla camada elétrica é constituída por duas partes: a região interna (denominada por camada de Stern), de espessura  $d_s$ , que inclui iões fortemente ligados à superfície e por uma camada externa (designada por camada difusa), na qual a distribuição dos iões é determinada pelo equilíbrio entre as forças eletrostáticas e a agitação térmica que favorece a sua dispersão no meio líquido.

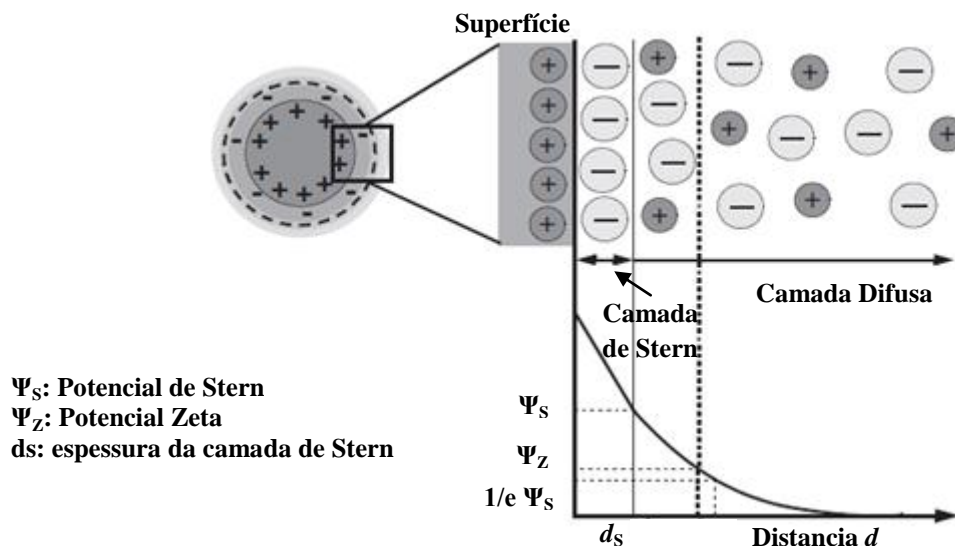
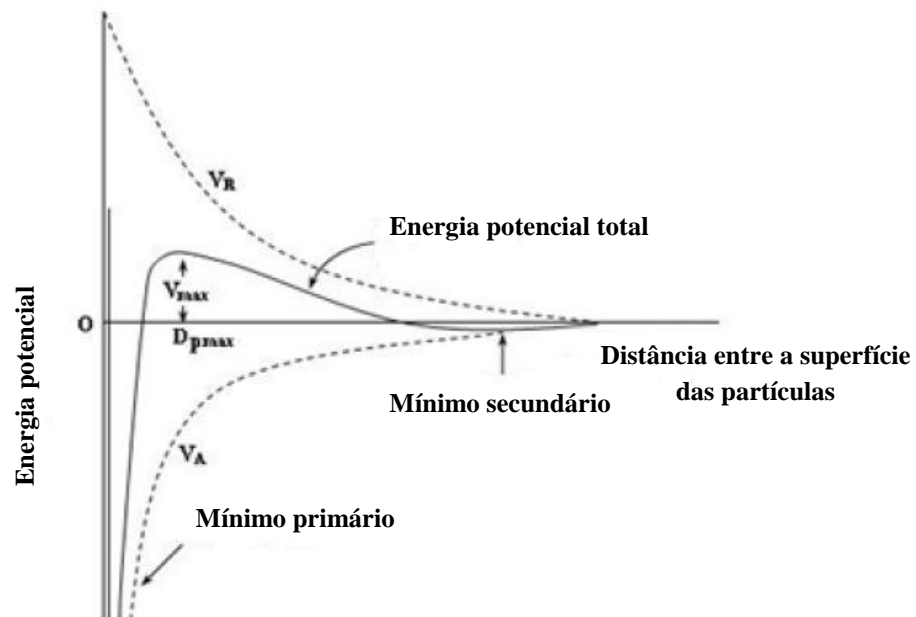


Figura 2 - Representação esquemática da dupla camada elétrica [24].

### 2.2.3.2. Estabilidade coloidal – Teoria DLVO

A teoria de DLVO foi desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek na década de 40 do século XX e pretende explicar a estabilidade das suspensões coloidais. Esta teoria considera que a energia total de interação entre as partículas em suspensão resulta da soma algébrica das forças eletrostáticas repulsivas ( $V_r$ ) e das forças atrativas de van der Waals ( $V_a$ ). A variação destas forças com a distância entre partículas é apresentada na figura 3 .

Quando o potencial de superfície das partículas é elevado e a força iónica do meio reduzida, as forças repulsivas dominam a maiores distâncias e a curva do potencial de interação resultante apresenta uma barreira energética elevada impedindo as partículas de se agregarem (sistema estável). Contudo, um reduzido potencial eléctrico na superfície das partículas ou uma elevada força iónica do meio, reduz o alcance das forças repulsivas conduzindo a uma predominância das forças atrativas de van der Waals, que se traduz numa diminuição ou ausência da barreira energética que se traduz na coagulação do sistema.



**Figura 3 - Curva da energia potencial de interação das partículas segundo a teoria de DLVO [24].**  
 $V_r$ - forças eletrostáticas repulsivas,  $V_a$  – forças atrativas de van der Waals

As suspensões apresentam-se estáveis em regiões de pH afastadas do pie onde a carga superficial das partículas é elevada e do mesmo sinal e instáveis para valores de



pH associados ao pie, devido à ausência da barreira repulsiva. Deste modo uma suspensão pode ser estabilizada por variação de pH.

Os aditivos poliméricos nas suspensões coloidais também podem ser utilizadas para alterar as forças entre as partículas, permitindo controlar a estabilidade das suspensões. Se a solubilidade do polímero no meio for elevada, o contacto entre as moléculas do polímero e o meio são favorecidos, pelo que a adsorção do polímero na superfície das partículas é nula ou reduzida. Neste caso, a aproximação das partículas separadas por moléculas de polímero pode causar a compressão das moléculas ou a sua exclusão levando à repulsão entre as partículas (estabilização por depleção) ou à ocorrência de uma pressão osmótica que conduz à aproximação das partículas (floculação por depleção).

Se, por outro lado, a solubilidade do polímero no meio for reduzida, os seus segmentos com menor afinidade com o solvente ligam-se à superfície das partículas sólidas, enquanto os restantes se estendem para a solução. Se a fração de superfície recoberta for extensa e não existir adsorção de cada cadeia em mais do que uma partícula, as partículas tendem a manter-se separadas por estabilização estérea. Contudo, se o comprimento da cadeia polimérica for muito longo, o polímero adsorve mais que em uma partícula ao mesmo tempo, estabelecendo-se pontes entre elas, conduzindo à sua agregação (floculação por formação de pontes).

### **2.2.3.3. Reologia das suspensões**

A reologia é o estudo do escoamento dos fluidos ou de suspensões sob a influência de forças externas. O estudo e o controlo dos parâmetros reológicos na conformação por via coloidal é essencial para a obtenção de corpos cerâmicos com características microestruturais desejáveis [22, 23, 25, 26]. Um dos parâmetros mais importantes a controlar é a viscosidade ( $\eta$ ), definida como sendo a constante de proporcionalidade entre a tensão de corte aplicada à suspensão ( $\tau$ ) e o gradiente de velocidade de corte daí resultante ( $\dot{\gamma}$ ):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3)$$

Quanto maior for a viscosidade, maior será a resistência da suspensão à deformação por ação de tensões tangenciais.

No caso das suspensões, a viscosidade está diretamente relacionada com a aglomeração das partículas, sendo tanto maior quanto maior for o estado de aglomeração.

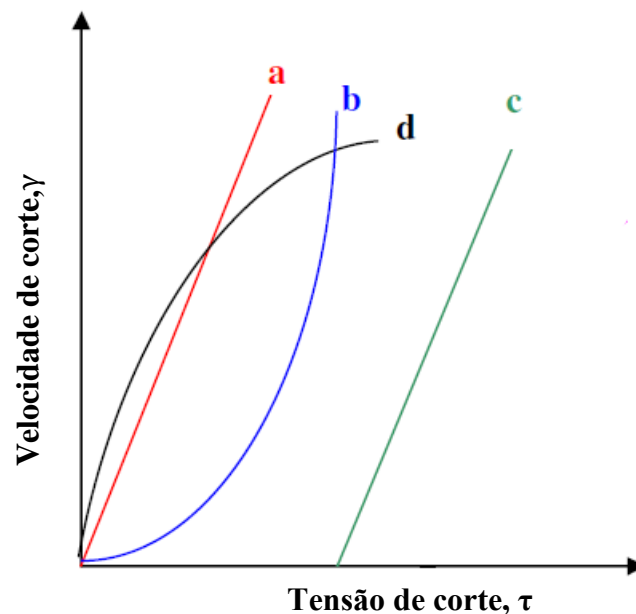
Quando a viscosidade é independente da velocidade de corte imposta, o fluido diz-se newtoniano. Quando esta condição não se verifica, o fluido diz-se não newtoniano (figura 4).

Entre os fluidos não newtonianos podem distinguir-se os fluidos binghamianos ou plásticos, os fluidos pseudo – plásticos e os fluidos dilatantes. Nestes casos, a viscosidade para cada valor de velocidade de corte imposta denomina-se viscosidade aparente.

Os fluidos pseudo – plásticos têm como característica principal o facto de a viscosidade diminuir com o aumento da velocidade de corte.

Os fluidos binghamianos ou plásticos caracterizam-se pela necessidade de aplicação de uma tensão de corte mínima ( $\tau_y$ ) para se iniciar o seu escoamento. Tensões de corte inferiores a este mínimo, não provocam escoamento, comportando-se o fluido como um sólido rígido elástico [18].

Nos fluidos dilatantes a viscosidade aparente aumenta com o aumento da tensão de corte.



**Figura 4 - Relação entre a velocidade de corte,  $\dot{\gamma}$ , e a tensão de corte,  $\tau$ , de vários sistemas: (a) newtoniano (b) pseudo-plástico (c) binghamiano (d) dilatante.**

### **2.2.3.3.1. *Tixotropia***

Algumas suspensões argilosas, ao permanecerem em repouso durante algum tempo, apresentam um aumento de viscosidade. O repouso, nestes casos, conduz à aglomeração das partículas em suspensão devido às forças de atração mútua, que imobiliza o líquido entre elas. Contudo, se a suspensão for sujeita a agitação vigorosa os aglomerados são destruídos e a suspensão, torna-se novamente menos viscosa. Esta variação reversível, da viscosidade da suspensão com o tempo de repouso, que representa a construção e a destruição de aglomerados de partículas, é denominada de tixotropia [27].

A existência desta propriedade, desde que não muito elevada, contribui positivamente para os processos de enchimento, pois promove a homogeneidade da barbotina, uma vez que reduz a sedimentação das partículas mais pesadas. Para além disso otimiza a estrutura da camada de sólidos que se deposita nas paredes dos moldes facilitando a passagem de água através do depósito formado e tornando a formação da parede da peça mais rápida. Caso contrário, as partículas depositar-se-iam individualmente, criando um depósito muito compacto, constituindo uma barreira muito impermeável à água e tornando muito demorada a operação de enchimento.

### **2.2.3.3.2. *Efeito dos desfloculantes***

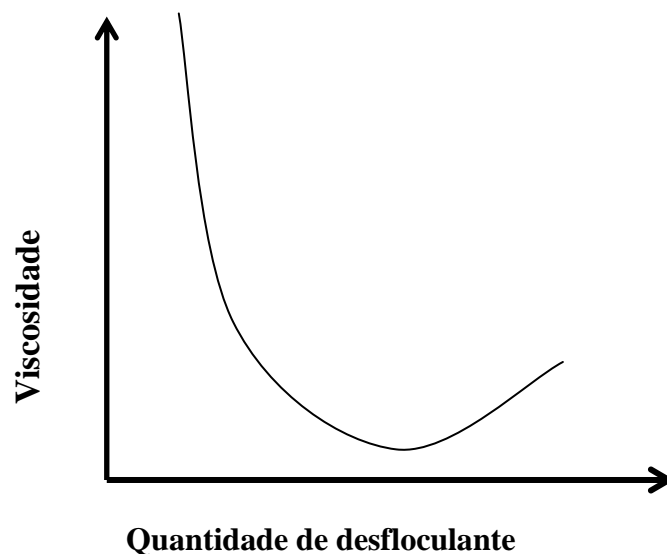
Os desfloculantes são substâncias utilizadas para diminuir a viscosidade das suspensões através do aumento de forças repulsivas entre as partículas em suspensão, evitando a sua reaglomeração. Estas substâncias atuam essencialmente por elevação do potencial eletrostático repulsivo, por deslocamento do ponto isoelétrico (pie) ou pela criação de uma barreira estérea entre as partículas. O uso dos desfloculantes permite obter suspensões com concentrações elevadas, sem que isso se traduza no aumento significativo de viscosidade. A água aprisionada no interior dos aglomerados liberta-se à medida que ocorre a separação das partículas aglomeradas a qual contribui para reduzir a viscosidade do sistema. A quantidade de água livre será máxima na ausência de flocos, quando as partículas estiverem individualizadas [28].

A adição de um desfloculante a uma suspensão de partículas que se atraem mutuamente altera e inverte a natureza das forças de interação, provocando a desagregação das partículas. A viscosidade aparente da suspensão diminui até atingir

um valor mínimo, que corresponde ao grau de desfloculação máxima do desfloculante. Adições posteriores à obtenção do valor mínimo de desfloculação provocam, por vezes, um aumento da viscosidade aparente da suspensão (figura 5), devido à refloculação provocada pelo aumento da força iónica do meio suspensor, ou a interações entre cadeias poliméricas adsorvidas ou em solução.

Em termos industriais o valor ótimo de desfloculação não coincide com o mínimo de viscosidade, pois é geralmente selecionado um valor ligeiramente superior, ainda no troço decrescente da curva de desfloculação, de forma a garantir alguma tixotropia que favoreça o aumento da velocidade de formação de parede e a homogeneidade do depósito, bem como a desmoldagem da peça.

Existe um conjunto relativamente grande de produtos químicos, comercialmente disponíveis, que podem atuar como desfloculantes. A sua seleção deve garantir a eficácia no controlo adequado das propriedades reológicas das suspensões, tais como, a obtenção de um bom compromisso entre os valores de viscosidade, tixotropia e densidade. O preço é igualmente um fator determinante em aplicações industriais.



**Figura 5-** Curva de desfloculação típica de uma suspensão argilosa com refloculação devida ao excesso de desfloculante [1].

#### 2.2.3.4. Enchimento por barbotina

O enchimento por barbotina ou enchimento tradicional envolve o vazamento de uma suspensão num molde poroso, o qual absorve uma parte do líquido suspensor, originando a deposição na sua superfície do material sólido existente em suspensão (figura 6). Este depósito constitui a parede da peça. Quando a parede atinge a espessura pretendida, a suspensão em excesso, é removida do molde. A permanência da peça no molde depois do vazamento é suficiente para que a sua humidade diminua progressivamente e aquela adquira a resistência mecânica necessária para ser retirada do molde (figura 6).

Nesta técnica, não se aplicam forças exteriores ao sistema sobre a suspensão e o fluxo de água na direção das paredes do molde ocorre por ação das forças de pressão capilar do próprio molde, sendo a velocidade de absorção da água no molde dependente das características deste. A espessura da camada consolidada pode ser descrita pela seguinte equação [29]:

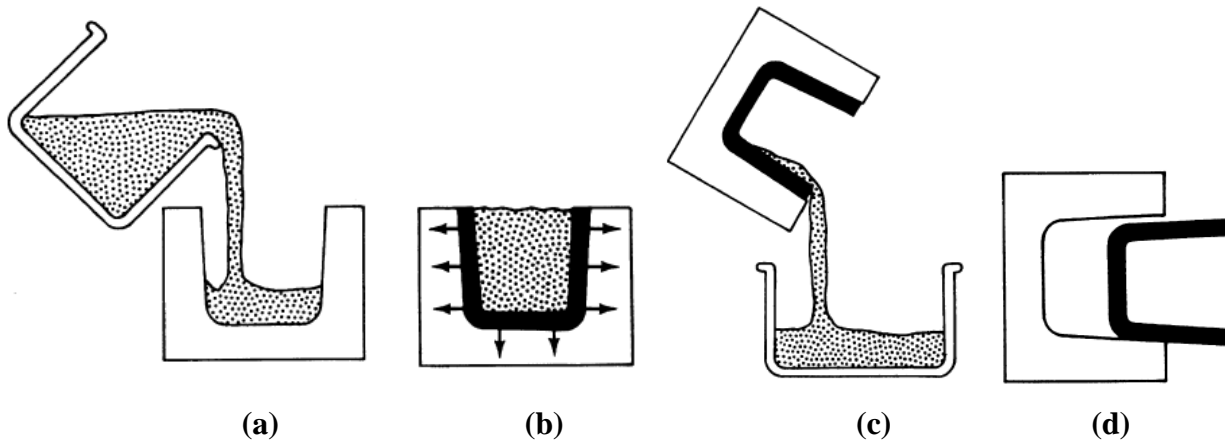
$$L^2 = \frac{2Hp_mt_e}{\eta_L} \quad (4)$$

onde  $L$  é a espessura da parede formada,  $p_m$  é a pressão capilar do molde,  $t_e$  é o tempo de enchimento,  $\eta_L$  é a viscosidade da suspensão e  $H$  é uma constante cujo valor depende das propriedades do molde e da camada consolidada e que é dada por [29]:

$$H = \frac{1}{\frac{V_p}{V_s} - 1 \left[ \frac{1}{K_c} + \frac{\frac{V_c}{V_s} - 1}{P_m K_m} \right]} \quad (5)$$

onde  $V_c$  é o volume de fração de sólidos na peça,  $V_s$  é a fração do volume de sólidos na suspensão,  $P_m$  é a porosidade do molde,  $K_m$  e  $K_c$  são, respetivamente, a permeabilidade do molde e da peça.

Este método de conformação é relativamente lento e os moldes requerem secagem entre cada enchimento, um grande espaço de armazenamento e têm um tempo de vida relativamente curto. Apesar disso, o enchimento tradicional continua a ser bastante utilizado pois permite a produção de objetos com formas complexas com custos de produção relativamente reduzidos.



**Figura 6 -Processo de enchimento por barbotina:** (a) a suspensão é vazada para o molde de gesso poroso; (b) absorção do líquido suspensor; (c) vazamento da suspensão em excesso; (d) desmoldagem [30].

#### 2.2.3.5. Enchimento sob pressão

O enchimento sob pressão é um método cada vez mais utilizado na indústria cerâmica nos setores da loiça sanitária, utilitária e decorativa e baseia-se na capacidade de escoamento da água através de um molde polimérico poroso quando é aplicada uma pressão externa à suspensão.

Neste processo, os moldes poliméricos são utilizados de forma contínua. Inicialmente o molde é fechado e a suspensão é injetada para o seu interior pela ação de uma pressão inicial que tem como função o pré-enchimento do molde. A suspensão é então submetida a um aumento da pressão hidrostática, de acordo com uma curva pré-determinada, que promove o escoamento da água da suspensão através do molde. De acordo com o valor máximo desta pressão, o sistema é designado de baixa pressão (< 3 bar), média pressão (4-6 bar), média-alta pressão (8-10 bar) e alta pressão (12-40 bar) [17]. Os tempos de enchimento variam consoante as peças a conformar, podendo oscilar entre 20 e 200 segundos.

O tempo de formação de parede da peça depende de fatores relacionados com a estrutura porosa do molde, da permeabilidade da parede formada, das propriedades reológicas e da temperatura, sendo a sua cinética descrita pela seguinte equação [29]:

$$L^2 = \frac{2p_a t_e K_c}{\eta_L \bar{V}_s^{-1}} \quad (6)$$

em que  $p_a$  é a pressão aplicada. A permeabilidade da peça formada pode ser estimada pela relação de Carman-Kozeny [29]:

$$K_C = \frac{D^2(1-V_c)^2}{36\alpha V_c^2} \quad (7)$$

onde  $D$  é o tamanho de partícula e  $\alpha$  é uma constante que define a forma dos canais de fluxo (geralmente considerada igual a 5) [29].

Finalizada a etapa de conformação, a pressão exercida sobre a suspensão é retirada, procedendo-se à abertura do molde. A peça é retirada sob a ação de ar comprimido e água injetados numa rede de canais, fazendo com que alguma da água retida pelo molde e proveniente da suspensão retroceda ajudando na desmoldagem e limpeza do molde [17].

Em comparação com o enchimento tradicional, esta técnica permite uma redução do tempo de conformação, elevados níveis de automação, de produtividade e qualidade. A natureza polimérica dos moldes permite um elevado tempo de vida útil e reprodutibilidade de formas devido à sua elevada resistência ao desgaste, sendo o material mais utilizado na produção deste tipo de moldes o polimetilmetacrilato (PMMA) [31]. Os moldes não necessitam de secagem podendo ser utilizados continuamente, exigindo, por isso, menos espaço para armazenamento e as peças conformadas apresentam menor quantidade de água, o que facilita a secagem e reduz os defeitos a ela associados.

A utilização deste tipo de processamento é, no entanto, limitada à conformação de peças com formas relativamente simples.

#### **2.2.3.6. Enchimento por coagulação direta (ECD)**

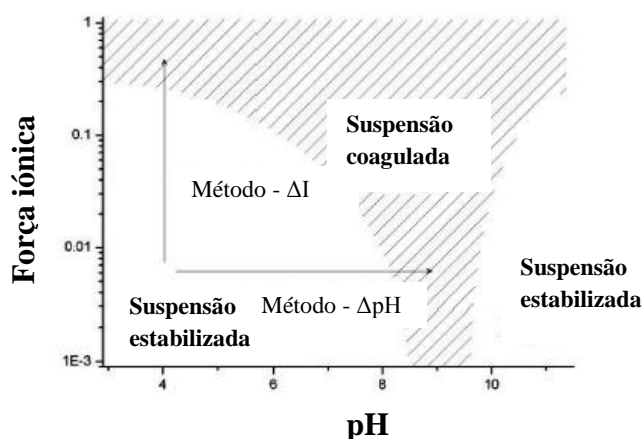
O método de enchimento por coagulação direta baseia-se na desestabilização de suspensões estáveis com concentrações elevadas de sólidos (superiores a 60 % em volume) por reações químicas internas de decomposição de um reagente orgânico (substrato). A eliminação ou minimização das forças repulsivas interpartículas e a predominância das forças atrativas de van der Waals entre as superfícies das partículas promovem a coagulação da suspensão, originando a formação de uma rede contínua

---

sem qualquer retração macroscópica, comportando-se a suspensão como um sólido viscoelástico [32-36]. Os produtos da decomposição do substrato podem provocar quer a variação do pH da suspensão, quer o aumento da força iónica, conduzindo à coagulação da suspensão (figura 7).

A variação do pH provocada pela presença de espécies químicas resultantes da decomposição do substrato pode verificar-se de valores ácidos para básicos e vice – versa, possibilidade importante atendendo aos vários valores do pie dos diferentes sistemas cerâmicos.

Quando os produtos da reação de decomposição do substrato permitem variar o pH da suspensão mas o valor do pie não é atingido em virtude de se ter formado um sistema tampão, a suspensão mantém-se estabilizada. Durante este processo, a reação de decomposição fornece espécies iónicas à suspensão, conduzindo à formação de um sal sem alteração do pH e, como consequência, ao aumento da força iónica e à coagulação da suspensão.



**Figura 7 - Destabilização de uma suspensão por aumento da força iónica ( $\Delta I$ ) e variação de pH ( $\Delta pH$ ). [37]**

As reações internas de decomposição de reagentes orgânicos que provocam a transição suspensão estável – corpo viscoelástico podem ser quer de autodecomposição ativada termicamente, quer catalisadas enzimaticamente. Na tabela 3 apresentam-se alguns exemplos de reações de decomposição que permitem variar internamente o pH de uma suspensão.

O processo de enchimento por coagulação direta permite a produção de corpos cerâmicos de forma complexa com resistência e fiabilidade elevadas, sendo particularmente interessante na produção de componentes com forma complexa que



apresentem secções com diferentes dimensões, uma vez que durante o processo de consolidação do corpo não existem gradientes de densidade. Para além disso, os compactos obtidos possuem uma densidade elevada e uma resistência mecânica que permite a sua desmoldagem. Dada a elevada densidade em verde e homogeneidade, os compactos sinterizam a temperaturas mais baixas do que as usuais para outros processos de conformação, obtendo-se amostras densas, homogéneas e de tamanho de grão reduzido. Estas características microestruturais originam peças com resistência mecânica elevada.

**Tabela 3 - Exemplos de reações internas de variações do pH de suspensões [38].**

<b><i>Reações ativadas termicamente</i></b>	<b><i>Variação do pH para o pH tampão</i></b>
Hidrólise da ureia (T>80°C)	3→7
Hidrólise do formaldaído (T>60°C)	3→7 ou 12→7
Hidrólise de esteres	11→7
Hidrólise de lactonas	10→4
<b><i>Reações catalisadas enzimaticamente</i></b>	
Hidrólise da urea pela urease	4→9 ou 12→9
Hidrólise da amida por amilase	3→7 ou 11→7
Hidrolise de esteres por esterase	10→5
Oxidação da glucose por glucoseoxidase	10→4

O processo de enchimento por coagulação direta é um método de conformação coloidal relativamente recente, tendo sido descrito inicialmente por Graule, Baader e Gauckler. Os autores recorreram à decomposição da ureia catalisada enzimaticamente pela urease para coagulação de suspensões cerâmicas de alumina [37-45].

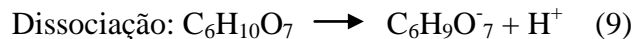
### ***2.2.3.6.1. Reações de autodecomposição ativadas termicamente***

As reações de autodecomposição do substrato ativadas termicamente necessitam, na sua maioria, de temperaturas entre 50°C e 100°C.

A variação do pH da região ácida para a região neutra pode conseguir-se, por exemplo, por reações de auto decomposição da ureia, formamida ou hexametileno tetramina a temperaturas compreendidas entre 60°C e 80 °C.

Para variar o pH de um valor alcalino a neutro podem utilizar-se reações de autodecomposição de ésteres, em particular os dí e triésteres de glicerina ou de lactonas auto-hidrolisáveis, tais como as lactonas do ácido glucónico ou do ácido glucurónico.

Tem sido estudado o uso de lactonas na coagulação de suspensões cerâmicas [46-51]. Estes compostos são ésteres carboxílicos cíclicos que interagem com a água, abrindo os seus anéis de maneira a formar ácidos hidroxicarboxílicos [46]. A velocidade de hidrólise é dependente da temperatura e o ácido formado dissocia-se parcialmente acidificando a suspensão. As quantidades dissociadas dependem das características do ácido e do pH inicial do meio. Por exemplo, a lactona D-Glucurono-6,3-lactona (DGL) decompõe-se termicamente em ácido glucurónico, que posteriormente se dissocia em iões glucuronato e  $H^+$  segundo as reações seguintes:



Na figura 8 apresenta-se a reação de hidrólise da DGL, verificando-se a abertura de um dos anéis com a consequente formação, do ácido glucurónico.

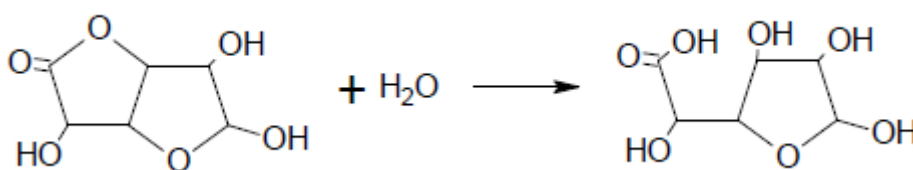


Figura 8 - Reação de hidrólise da D-Glucurono-6,3-lactona em contacto com água [52].

#### 2.2.3.6.2. Reações catalisadas enzimaticamente

A variação interna e controlada do pH pode também ser conseguida através de reações de decomposição de substratos catalisadas por ação de enzimas. Durante este processo, a reação de decomposição fornece espécies iónicas à suspensão fazendo variar

o pH até se atingir um valor tampão. A reação de decomposição do substrato pode continuar, provocando um aumento da força iónica do meio e a consequente coagulação da suspensão.

As reações mais importantes utilizadas para provocar a variação do pH de ácido a alcalino são as hidrólises de ureia catalisada por urease ( $\Delta\text{pH} = 4 \Rightarrow 9$ ) e de amidas catalizadas por amidase ( $\Delta\text{pH} = 3 \Rightarrow 7$ ). A variação de pH de alcalino a ácido pode ser conseguida pela hidrólise de ésteres catalisados pela esterase ( $\Delta\text{pH} = 10 \Rightarrow 5$ ) e a oxidação da glucose catalisada pela glucoseoxidase ( $\Delta\text{pH} = 10 \Rightarrow 4$ ). Muitas outras reações enzimáticas podem ser úteis na coagulação de suspensões cerâmicas.

### 3. Realização experimental

No presente trabalho foi utilizada uma suspensão fornecida pela empresa Vista Alegre Atlantis (VAA) e que esta unidade de produção utiliza no fabrico de peças de porcelana por enchimento sob pressão.

O estudo envolveu a caracterização reológica do material inicial e o estudo do efeito no pH e na viscosidade da suspensão da decomposição térmica do substrato orgânico com o tempo. O substrato orgânico selecionado foi a D-glucurono-6,3-lactona (DGL) com um grau de pureza de 99%, fornecido pela empresa Aldrich Chemie GmbH, Alemanha.

Tendo em conta os resultados obtidos, foram preparadas suspensões com diferentes concentrações de DGL, as quais foram posteriormente utilizadas na produção de peças por enchimento sob pressão. Esta etapa envolveu, numa primeira fase, um ensaio a nível laboratorial que pretendia reproduzir o processo industrial e, numa segunda fase, um ensaio semi-industrial em que foram utilizados os equipamentos e condições de operação (exceto a temperatura da suspensão) utilizadas pela VAA para produção de peças por enchimento sob pressão.

A alteração no grau de segregação de partículas por migração do material para as paredes do molde foi analisada com recurso à microscopia eletrónica de varrimento (SEM), difração de raio X (DRX) e análise térmica gravimétrica (ATG) realizadas nas peças conformadas.

Neste trabalho foi também estudada a produção de peças de porcelana exclusivamente através da coagulação da suspensão por ação da decomposição térmica do DGL. Para o efeito, foi utilizada uma suspensão com a máxima concentração de sólidos que permitia ainda o seu escoamento (55 vol% sólidos), preparada a partir da suspensão inicial (45 vol% sólidos). Este estudo envolveu a determinação da resistência mecânica das peças obtidas após diferentes tempos e temperaturas de coagulação.

### 3.1. Caracterização da suspensão

#### 3.1.1. Determinação da concentração de sólidos

A concentração volúmica de sólidos das suspensões foi determinada a partir do peso do material sólido obtido por secagem de 100 ml de suspensão a 110°C ( $P_s$ ), utilizando a seguinte expressão:

$$\text{concentração de sólidos} = \frac{P_s}{\rho_s} \quad (10)$$

em que  $\rho_s$  é a densidade do material sólido (2,6 g/cm<sup>3</sup>).

#### 3.1.2. Determinação da densidade da suspensão

A densidade da suspensão foi obtida recorrendo a um picnómetro. Para tal foi determinado o peso da quantidade da suspensão necessária para encher completamente picnómetro ( $P_{susp.}$ ), tendo-se calculado a densidade da suspensão utilizando a expressão:

$$\rho_{susp.} = \frac{P_{susp.}}{V_{picnómetro}} \quad (11)$$

onde  $V_{picnómetro}$  é o volume do picnómetro.

#### 3.1.3. Medida do pH da suspensão

O pH da suspensão foi medido utilizando um medidor de eléctrodo Cyberscan, 510 pH . Todas as medidas foram realizadas após calibração do equipamento utilizando soluções tampão de pH = 10, pH = 7 e pH = 4 e agitação da suspensão.

O equipamento utilizado possuía incorporado um termómetro digital que foi utilizado para a medição da temperatura da suspensão.

### **3.1.4. Medida da viscosidade aparente da suspensão**

A viscosidade aparente da suspensão foi medida utilizando um viscosímetro Brookfield Visco Star-R. As medidas foram realizadas imediatamente após agitação da suspensão e a velocidade de corte utilizada foi  $12.6 \text{ s}^{-1}$ .

## **3.2. Conformação de peças por enchimento sob pressão**

Na conformação das peças por enchimento sob pressão foi utilizada a suspensão inicial (45vol% sólidos) à temperatura ambiente, sem adição de DGL e à temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ , com diferentes concentrações de DGL.

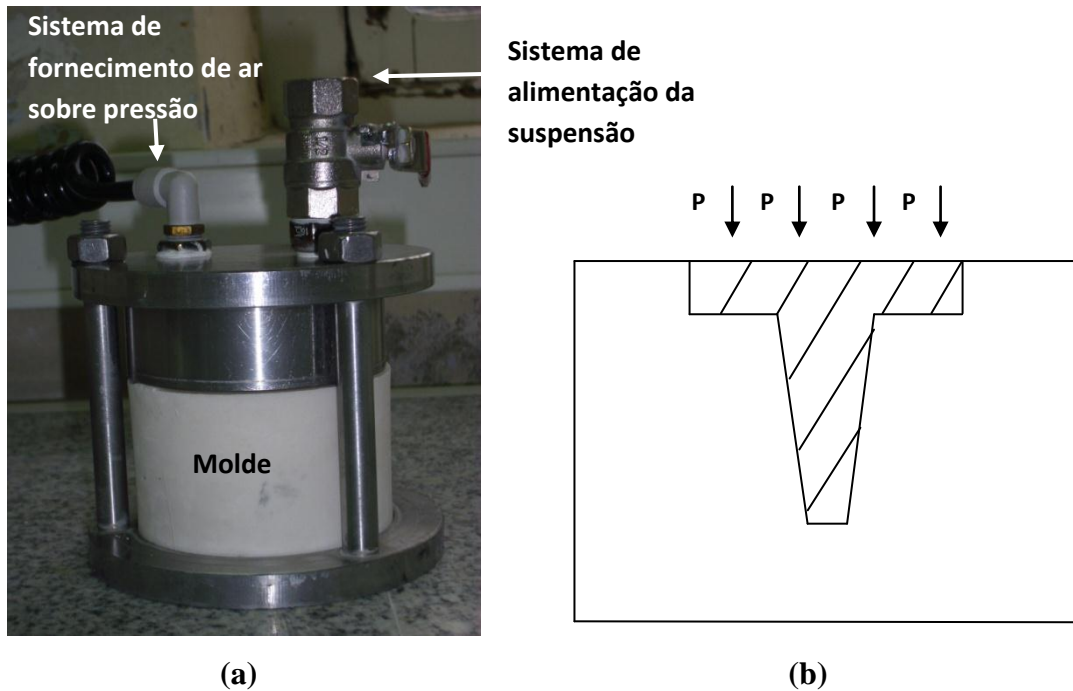
A seleção da temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  para a realização destes ensaios foi determinada por limitações de equipamento utilizado no processo industrial de conformação por enchimento sob pressão na VAA.

### **3.2.1. Ensaios laboratoriais**

Nos ensaios laboratoriais foi utilizado um sistema (baróide) constituído por um molde cilíndrico com 15 cm de diâmetro e um sistema a partir do qual se introduzia a suspensão no molde e que permitia aplicar e controlar a pressão (figura 9 (a)). O molde utilizado foi produzido nas mesmas condições que os utilizados na produção industrial de peças por enchimento sob pressão na VAA e cuja secção é apresentada na figura 9 (b).

Nos ensaios realizados à temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ , a suspensão foi previamente aquecida e a adição do DGL ocorreu com a agitação da suspensão. Após o enchimento do molde polimérico com a suspensão, foi aplicada uma pressão de 6 bar durante 30 minutos, procedendo-se posteriormente à desmoldagem da peça.

Após secagem as peças obtidas foram submetidas a uma cozedura a  $1400^{\circ}\text{C}$ , nas condições de produção utilizadas pela VAA.



**Figura 9 - (a) Baróide (b) Secção da peça produzida através do baróide.  $P$  é a pressão aplicada à suspensão**

### 3.2.2. Ensaios semi-industriais

Os ensaios semi-industriais foram realizados à temperatura ambiente e a 40°C, nas condições de produção de peças por enchimento sob pressão utilizadas pela VAA. Nestes ensaios foi utilizado um molde polimérico para a produção de pratos com a forma e dimensões apresentadas na figura 10. A curva pressão-tempo utilizada nos ensaios é apresentada na figura 11. Na etapa I ocorre o enchimento do molde a uma pressão reduzida, nas etapas II e III ocorre a formação e consolidação da peça e na etapa IV a descompressão. Convém referir que o tempo total de permanência da suspensão à temperatura de enchimento (tempo de permanência no sistema de aquecimento e no molde) foi aproximadamente de 15 minutos.

Após secagem algumas peças foram cozidas a 1150°C e a 1400°C. No caso da cozedura a 1150°C, foi utilizada uma mufla elétrica. No segundo caso, a cozedura ocorreu nos fornos de produção da VAA .

## Realização experimental

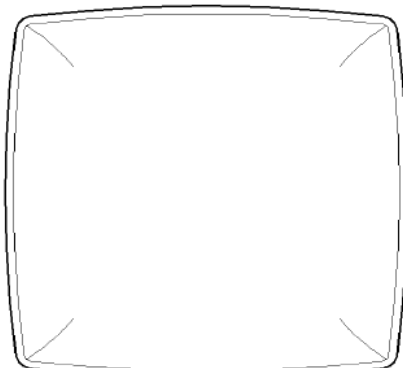
Peça		Desenho em crú
Prato Frio	Cod. Sap: 1003779	
Modelo		
TAP		
Refº desenho crú: -		
Peso cru / Húmido (g):	483 (469 - 498)	
Peso cru / seco (g):	377 (366 - 388)	
Lado (mm):	202,7 (201,7 - 203,7)	
Altura (mm):	31,9 (31,5 - 32,2)	

Figura 10 - Forma e dimensão das peças produzidas no ensaio semi-industrial por enchimento sob pressão.

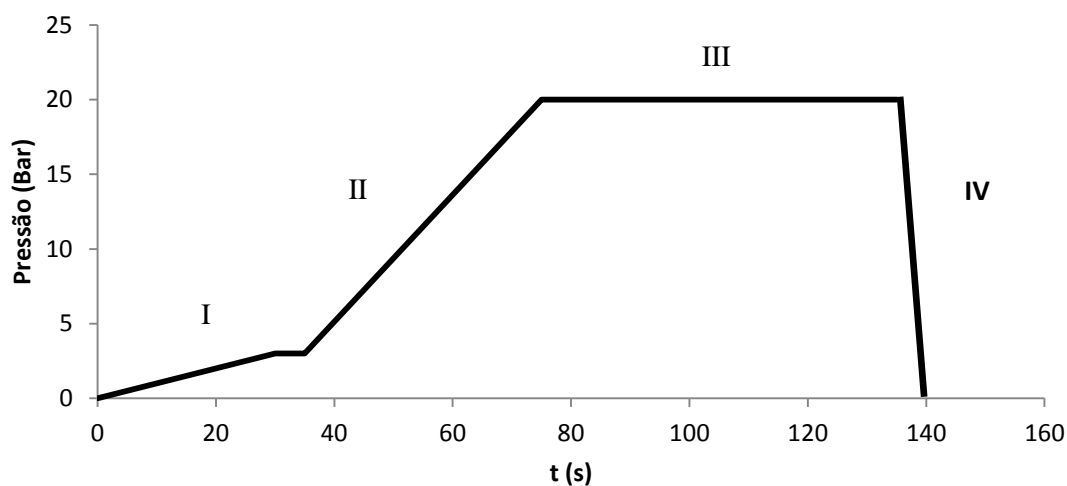


Figura 11 - Curva da pressão-tempo utilizada nos ensaios semi-industriais por enchimento sob pressão

### 3.3. Caracterização das peças obtidas por enchimento sob pressão

A caracterização das peças obtidas por enchimento sob pressão envolveu a observação da microestrutura por SEM e de análise de DRX e ATG.

#### 3.3.1. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

As observações por SEM foram realizadas na secção transversal das peças utilizando um microscópio eletrônico Hitachi SU-70. Para o efeito, as amostras foram previamente



cortadas da peça, montadas em resina e posteriormente polidas utilizando lixas de SiC e pasta de diamante com granulometria sucessivamente mais fina, sendo a última de 1  $\mu\text{m}$ . Após montagem num porta-amstras com cola de carbono as amostras foram revestidas com um filme condutor de carbono.

### **3.3.2. Difração de raios X**

As análises de difração de raios X foram realizadas em pós do material seco, utilizando um difratômetro *Rigaku Geigerflex*, operando com a radiação  $K\alpha$  emitida por uma ampola de Cu ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ). A velocidade de varrimento utilizada foi de  $4^\circ/\text{min}$ .

### **3.3.3. Análise térmica gravimétrica**

As análises térmicas gravimétricas foram realizadas até  $1000^\circ\text{C}$ , utilizando um equipamento Setaram T6A-50, em pós do material obtido das zonas central e periférica das peças. A taxa de aquecimento utilizada nestes ensaios foi constante e igual a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## **3.4. Conformação das peças por coagulação direta**

Na conformação de peças por coagulação direta sem pressão foi utilizada uma suspensão com 55 vol% sólidos.

Esta suspensão foi preparada a partir da adição de material sólido (obtido por secagem da suspensão inicial) à suspensão inicial (45 vol% sólidos) até se atingir um valor máximo de viscosidade que ainda permitisse o seu escoamento. De forma a maximizar a concentração de sólidos, foi adicionado desfloculante (dolapix PC 67) durante a etapa de preparação da suspensão.

Na conformação utilizaram-se moldes poliméricos impermeáveis com diâmetro de 2,5 cm que foram mantidos tapados durante os ensaios. O processo de coagulação destas peças foi seguido através da medição da resistência mecânica à penetração oferecida pelas peças após diferentes tempos de coagulação resultante da decomposição

da DGL a diferentes temperaturas. Nestas medidas foi utilizado um penetrómetro analógico para pastas cerâmicas ST 315.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Caracterização do material inicial

Na figura 12 é apresentado o difractograma de raios X efetuado ao pó resultante da secagem da suspensão a 110°C. A análise do mesmo revela a presença das seguintes fases cristalinas: quartzo, caulinite, feldspato e muscovite. As primeiras três fases constituem as matérias primas de base da formulação das pastas de porcelana enquanto que a presença de muscovite poderá ser justificada pela ocorrência frequente deste mineral em depósitos naturais de mineral argiloso [53].

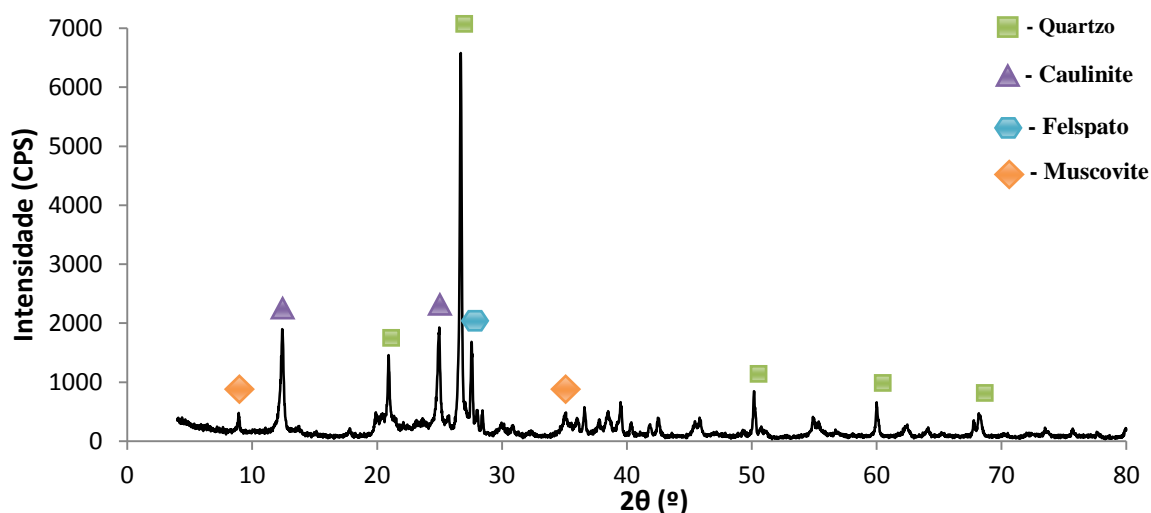


Figura 12 - Difractograma de raios X do material sólido que constitui a suspensão estudada.

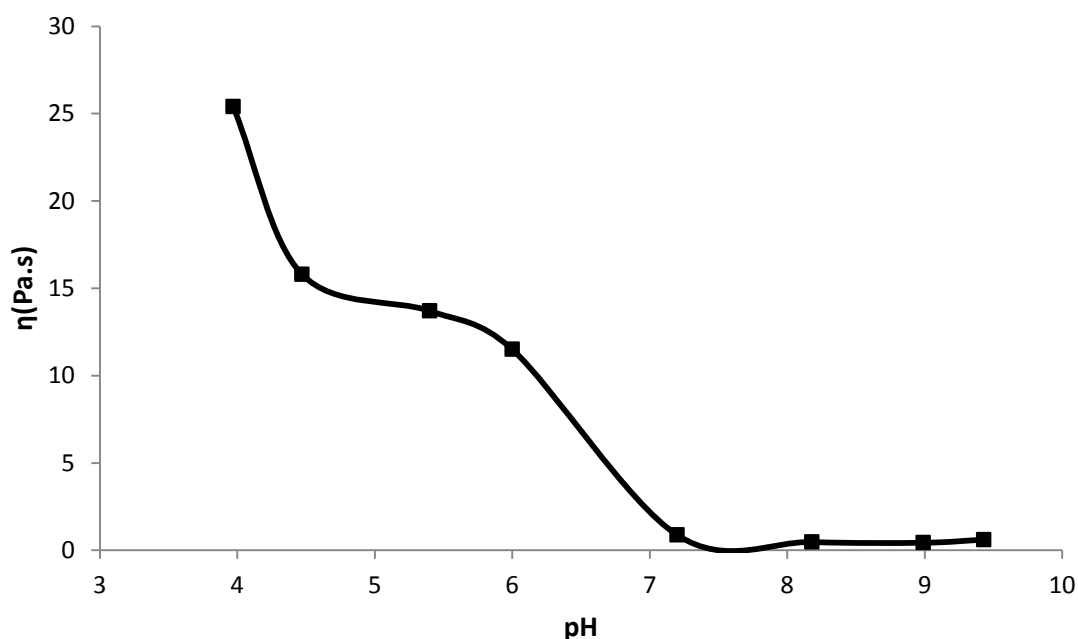
Na tabela 4 encontram-se reunidas algumas características das suspensões argilosas utilizadas neste trabalho.

Tabela 4 - Características das suspensões utilizadas.  $\rho$  – densidade,  $\eta_{ap}$  – viscosidade aparente para  $\dot{\gamma}=12.6 \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0$  – pH inicial da suspensão. Resultados obtidos à temperatura ambiente.

vol. % sólidos	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\eta_{ap} \text{ (Pa.s)}$	$\text{pH}_0$
45	1,72	0,8-0,9	6,8-7,5
55	1,88	2,53	7-8

Com o objetivo de determinar o intervalo de valores de pH que conduzem à estabilização e à coagulação da suspensão inicial (45 vol % sólidos) foi determinada a curva da variação da viscosidade aparente com o pH (figura 13). Nestes ensaios a

diminuição do pH ( $\text{pH} < \text{pH}_0$ ) foi conseguida através da adição de HCl, enquanto que as condições básicas ( $\text{pH} > \text{pH}_0$ ) foram obtidas por adição de NaOH.

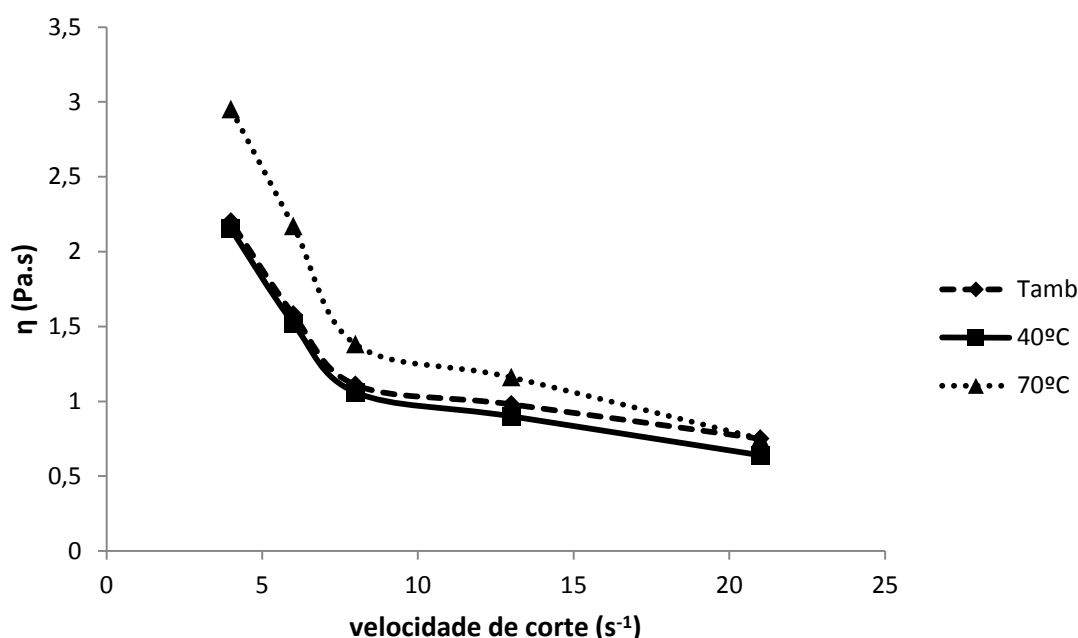


**Figura 13 - Curva de variação da viscosidade aparente com o valor de pH para a suspensão inicial (45 vol% sólidos). Os valores foram obtidos à temperatura ambiente e para uma velocidade de corte  $\dot{\gamma}=12,6 \text{ s}^{-1}$ .**

Os resultados obtidos mostram que ocorre a coagulação da suspensão em meio ácido, que se traduz num acentuado aumento da viscosidade aparente com a diminuição do pH. Para valores de pH básicos, a suspensão permanece estabilizada e os valores de viscosidade praticamente inalterados. Este comportamento indica que o pie dos bordos das partículas em suspensão deverá ocorrer para valores de pH próximos de 7,5 (aproximadamente o valor de pH inicial da suspensão) de forma que, para valores superiores de pH, as partículas argilosas apresentam carga negativa nos bordos e faces que provoca a repulsão mútua e a individualização das partículas (suspensão estável) enquanto que, para pH inferior a 7,5, as partículas apresentam carga positiva nos bordos e negativa nas faces, que conduz à aglomeração das partículas por atração eletrostática, e consequente aumento da viscosidade da suspensão. A destabilização da suspensão para valores de pH inferiores a 7,5 implica que o sucesso do processo de conformação por coagulação da suspensão requer a seleção de um substrato cuja decomposição provoque a acidificação do meio. Tendo em conta o intervalo de pH em que a suspensão é estável e as reações de hidrólise apresentadas na tabela 3, a decomposição ativada

termicamente de lactonas (em particular da DGL, que consegue produzir variações de pH até 4) é a mais indicada para provocar a coagulação da suspensão estudada.

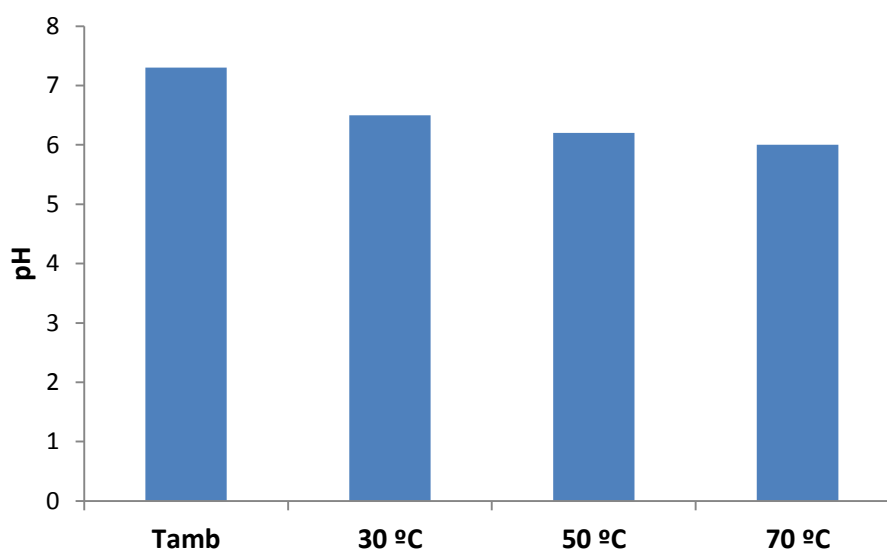
Um dos parâmetros que afeta a viscosidade de uma suspensão argilosa é a intensidade da agitação a que é submetida. Esta influência foi avaliada através de medidas de viscosidade para diferentes velocidades de corte. Os resultados obtidos, apresentados na figura 14, permitem verificar que, para todas as temperaturas estudadas, ocorre uma diminuição relativamente acentuada da viscosidade com a velocidade de corte. Esta variação pode ser justificada por uma diminuição do grau de aglomeração das partículas em suspensão resultante do aumento da agitação imposta durante os ensaios.



**Figura14** - Efeito da velocidade de corte na viscosidade aparente ( $\eta$ ) da suspensão inicial (45 vol% sólidos) para diferentes temperaturas. Todos os ensaios foram realizados para valores de pH aproximadamente igual a 7,5.  $T_{amb}$  – Temperatura ambiente.

Comparando os valores obtidos à temperatura ambiente e a 40°C verifica-se uma ligeira diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura que poderá ser justificada pelo aumento da agitação térmica, a qual provoca a diminuição da viscosidade do líquido suspensor (água) e do grau da aglomeração das partículas sólidas. Esta hipótese não é, no entanto, consistente com o aumento da viscosidade aparente da suspensão quando a temperatura aumenta para 70°C. Para investigar este fenómeno, foram realizados ensaios adicionais em que se registou a variação do valor

de pH da suspensão inicial com a temperatura. Os resultados obtidos encontram-se representados na figura 15 e permitem constatar que o aumento da temperatura provoca uma diminuição do pH, atingindo o valor de aproximadamente 6 para uma temperatura de 70°C. Isto permite concluir que a variação da viscosidade da suspensão com o aumento da temperatura é o resultado de dois fenómenos contrários: uma diminuição da viscosidade resultante da agitação térmica e um aumento da viscosidade resultante da diminuição do pH com a temperatura. Quando a temperatura aumenta até 40°C o primeiro efeito é mais acentuado e a viscosidade aparente da suspensão diminui ligeiramente. Quando a temperatura aumenta de 40°C até 70°C o segundo efeito predomina e a viscosidade aparente da suspensão aumenta de uma forma mais significativa.



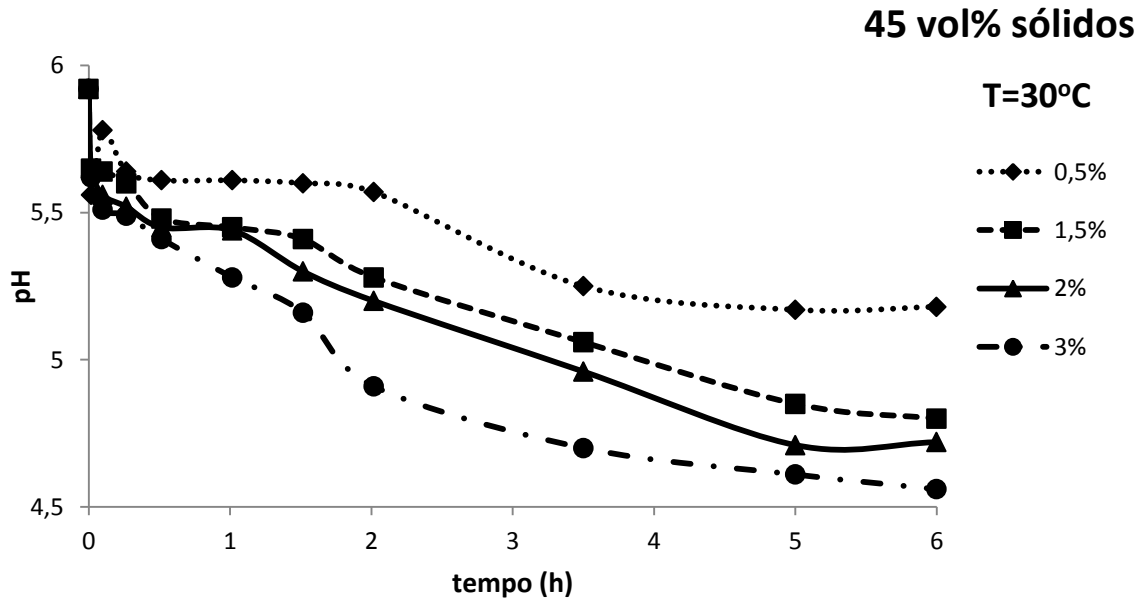
**Figura 15 - Variação do valor do pH da suspensão inicial (45 vol% sólidos) com a temperatura.**

**T<sub>amb</sub>**- temperatura ambiente.

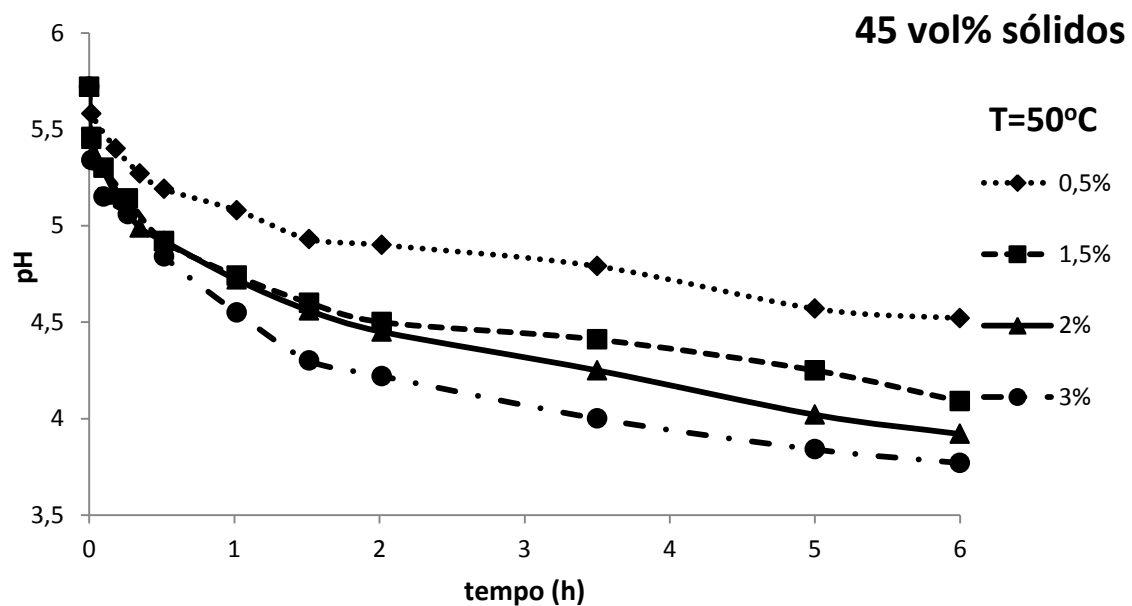
### **4.2. Efeito da decomposição da DGL**

Com o objetivo de selecionar a temperatura e a quantidade de substrato (DGL) mais indicadas para provocar a coagulação da suspensão foram realizadas medidas da evolução do pH da suspensão com o tempo, para diferentes temperaturas e concentrações de substrato (expressas em percentagem ponderal relativamente aos sólidos em suspensão). Os resultados obtidos para a suspensão inicial e para a suspensão

com 55 vol% sólidos são apresentados nas figuras 16 e 17, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas até pelo menos 6 horas, exceto para a suspensão de maior concentração de sólidos a 70°C, porque a elevada viscosidade da suspensão limitou o tempo de medida até um máximo de 30 minutos.

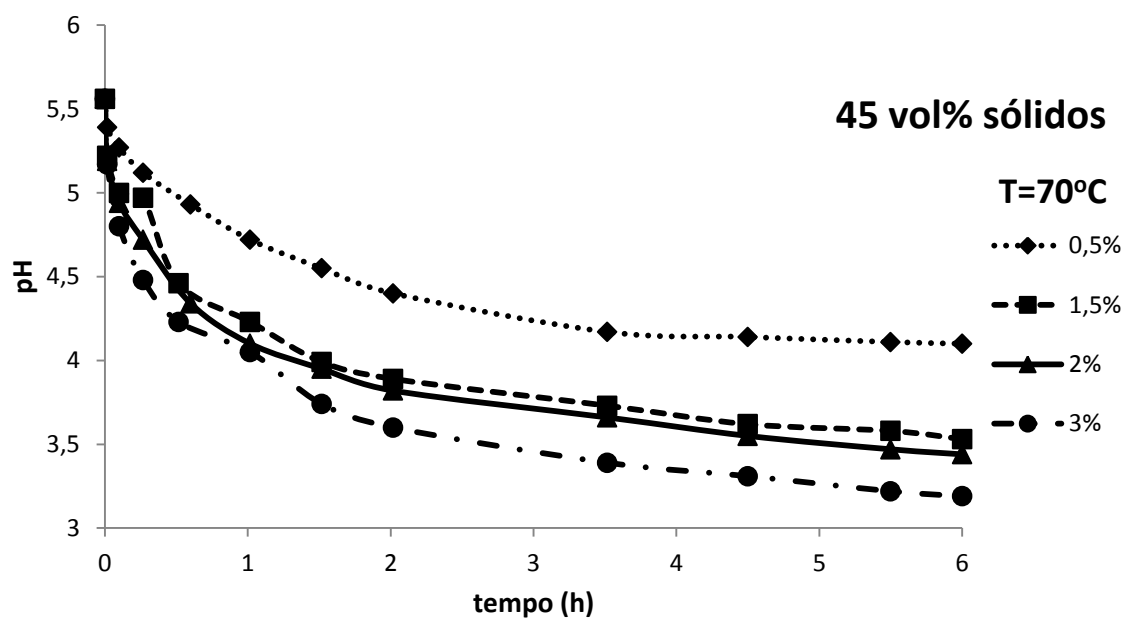


(a)



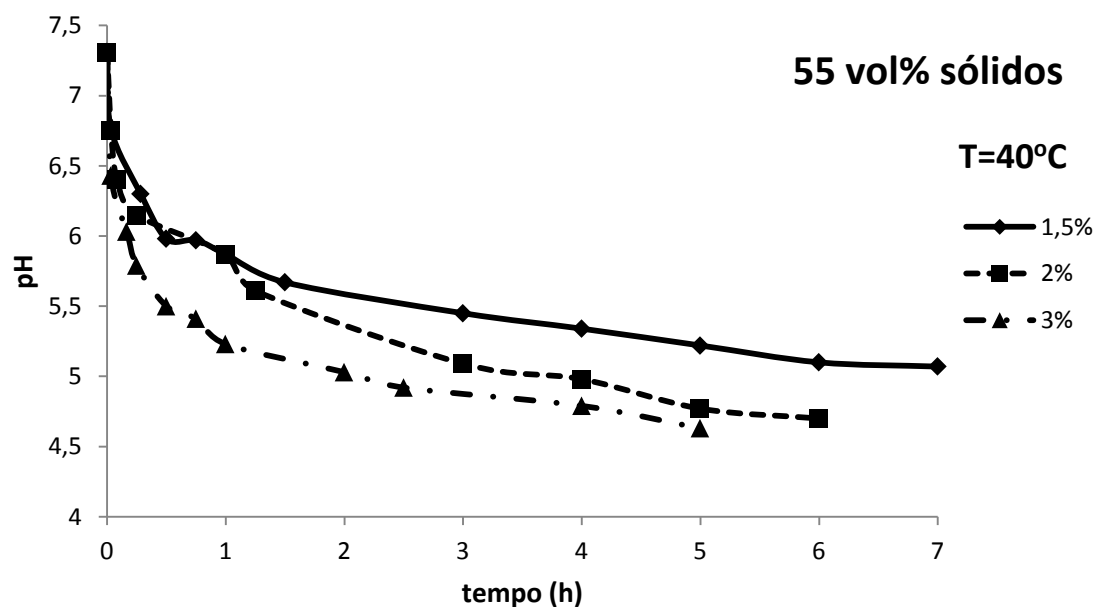
(b)

**Figura 16 - Variação do pH da suspensão de 45 vol% sólidos com diferentes concentrações de DGL (0,5, 1,5, 2 e 3%) para as temperaturas de (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C.**



(c)

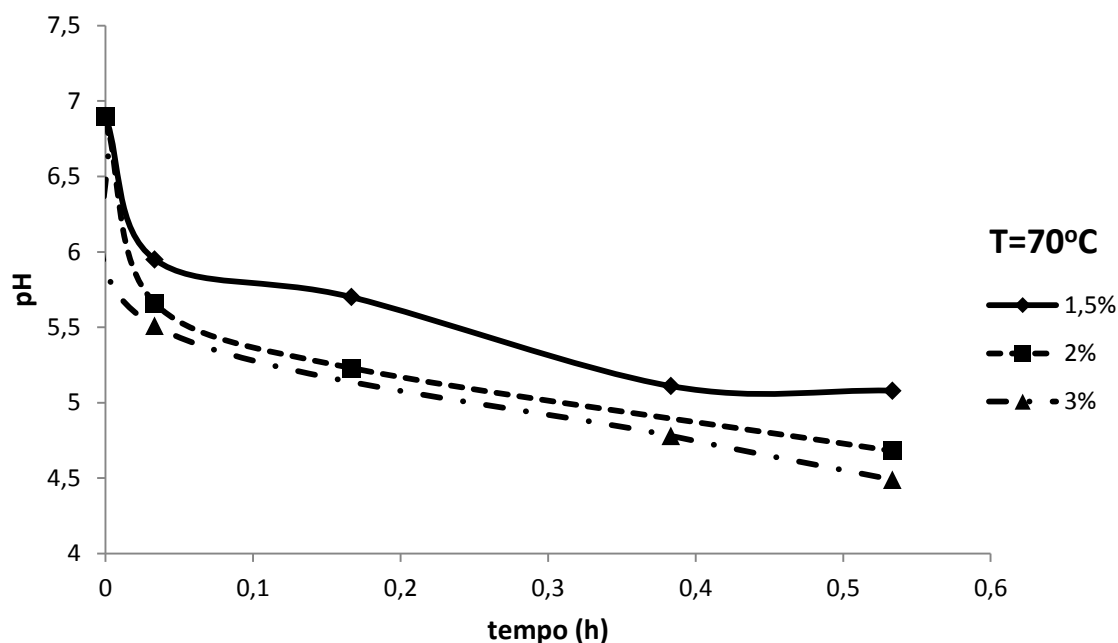
Figura 16 (Cont.) - Variação do pH da suspensão de 45 vol% sólidos com diferentes concentrações de DGL (0,5, 1,5, 2 e 3%) para as temperaturas de (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C.



(a)

Figura 17 - Variação do pH da suspensão de 55 vol% sólidos com diferentes concentrações de DGL (1,5, 2 e 3%) para as temperaturas de (a) 40°C e (b) 70°C.





(b)

**Figura 17 (Cont.) - Variação do pH da suspensão de 55 vol% sólidos com diferentes concentrações de DGL (1,5, 2 e 3%) para as temperaturas de (a) 40°C e (b) 70°C.**

Os resultados mostram que, para todas as temperaturas e concentrações de DGL estudadas, ocorre uma diminuição do pH com o tempo de coagulação. Numa fase inicial essa variação é relativamente acentuada mas, com o aumento do tempo de reação, o pH tende a estabilizar para um valor de equilíbrio tanto menor quanto maior for a concentração inicial de DGL. A partir destes resultados foi efetuada uma análise da cinética de variação do pH da suspensão tendo como base o modelo cinético de decomposição de lactonas apresentado em anexo. É de referir que este modelo foi desenvolvido com base num modelo semiempírico de decomposição de lactonas proposto por J.M. Vieira [54] a partir de dados experimentais publicados por outros autores.

De uma forma simplificada, o modelo cinético utilizado prevê que o valor de pH a cada instante ( $t$ ) da reação de decomposição da lactona seja dado por:

$$pH = -\log_{10}[K_2[B]^m t + 10^{-pH_0}] \quad (12)$$

em que  $[B]$  é a concentração de ácido fraco resultante da hidrólise da lactona (que, no presente caso, é o ácido glucurónico –  $C_6H_{10}O_7$ ),  $pH_0$  é o valor de pH inicial da suspensão,  $K_2$  uma constante cinética que depende da temperatura,  $t$  o tempo de coagulação e  $m$  a ordem da cinética da reação de dissociação do ácido fraco. Por sua vez, os valores de  $[B]$  dependem da temperatura, concentração inicial ( $[A]_0$ ) de lactona e tempo de coagulação através da seguinte equação:

$$[B] = [A]_0 - \left( \frac{A^{(n-1)}}{[A]_0^{(n-1)}(n-1)K_1 t + 1} \right)^{\frac{1}{(n-1)}} \quad (13)$$

em que  $K_1$  e  $n$  são, respetivamente, a constante cinética e a ordem da cinética da reação de hidrólise de lactona. No caso de  $n = 1$  a expressão anterior não tem significado físico e deverá ser substituída pela seguinte relação:

$$[B] = [A]_0(1 - e^{-K_1 t}) \quad (14)$$

Nas figuras 18 a 19 estão apresentados os resultados do ajuste da equação 12 aos valores experimentais, para ordens de reação de hidrólise ( $n$ ) e de dissociação ( $m$ ) iguais a 1 e valores das constantes cinéticas  $K_1$  e  $K_2$  (tabela 5) determinadas de forma a minimizar o desvio quadrático médio ( $r$ ), calculado através da expressão:

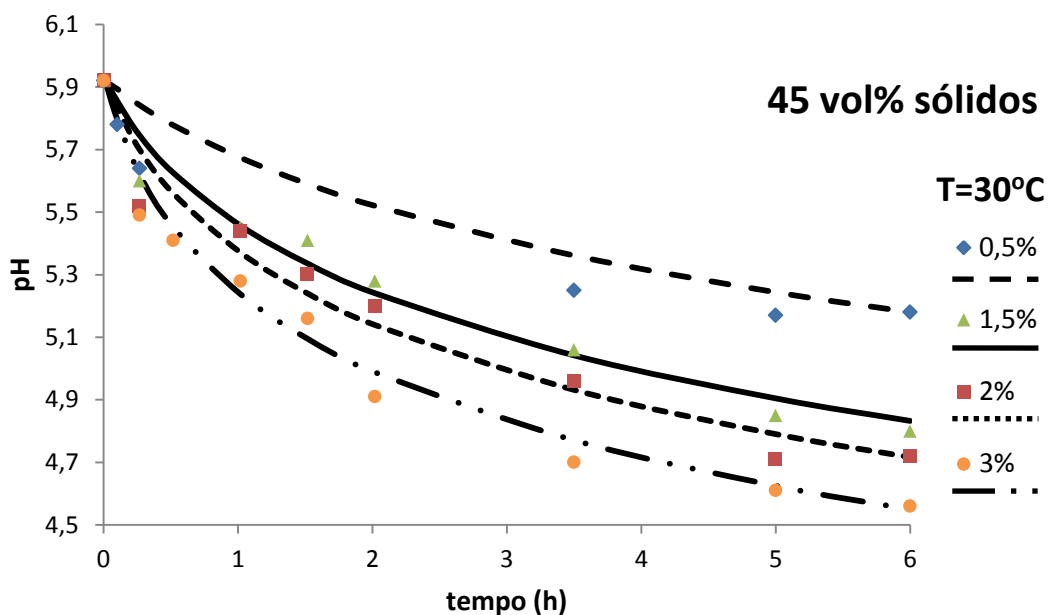
$$r = \sqrt{\frac{\sum [(pH)_{exp} - (pH)_{calc}]^2}{N^2}} \quad (15)$$

em que  $(pH)_{exp}$  é o valor de pH da suspensão medido experimentalmente,  $(pH)_{calc}$  é o valor previsto pelo modelo e  $N$  é o número de medidas.

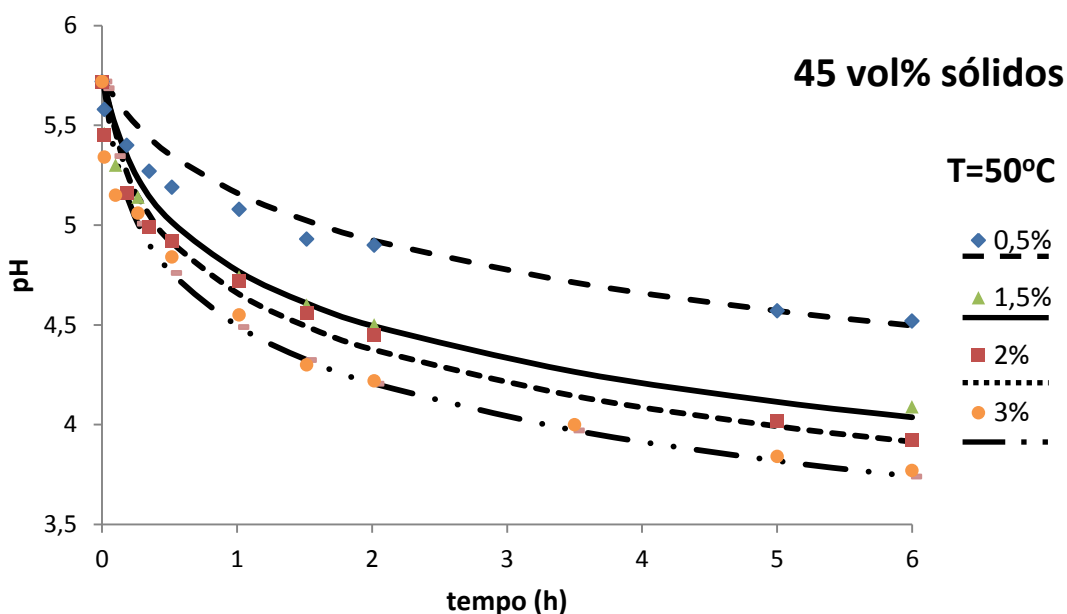
O desvio relativamente reduzido ( $r$ ) obtido para valor dos expoentes  $n$  e  $m$  iguais a 1 é consistente com os resultados obtidos em outros estudos [55]. Isto sugere que a cinética das reações de hidrólise e de dissociação é de ordem 1, isto é, que a velocidade ( $V$ ) de ambas as reações pode ser descrita por uma equação do tipo [56]:

$$V = -\frac{d[A]}{d(t)} = K[A] \quad (16)$$

em que  $[A]$  é a concentração de reagente (lactona ou ácido glucurônico, dependendo se se trata da reação de hidrólise ou de dissociação) e  $K$  é uma constante de proporcionalidade (constante cinética).

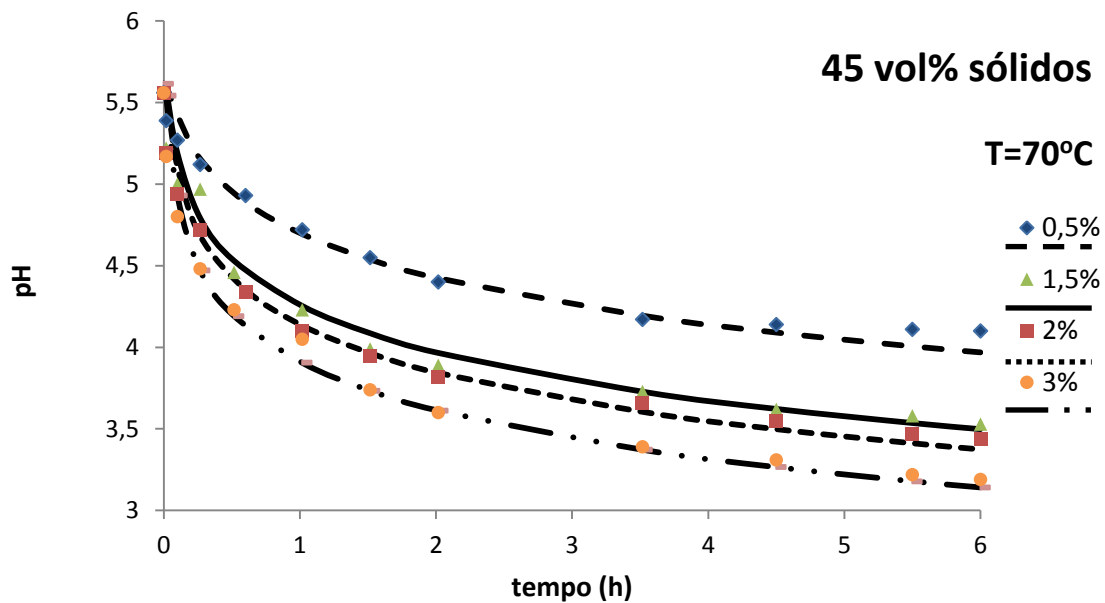


(a)



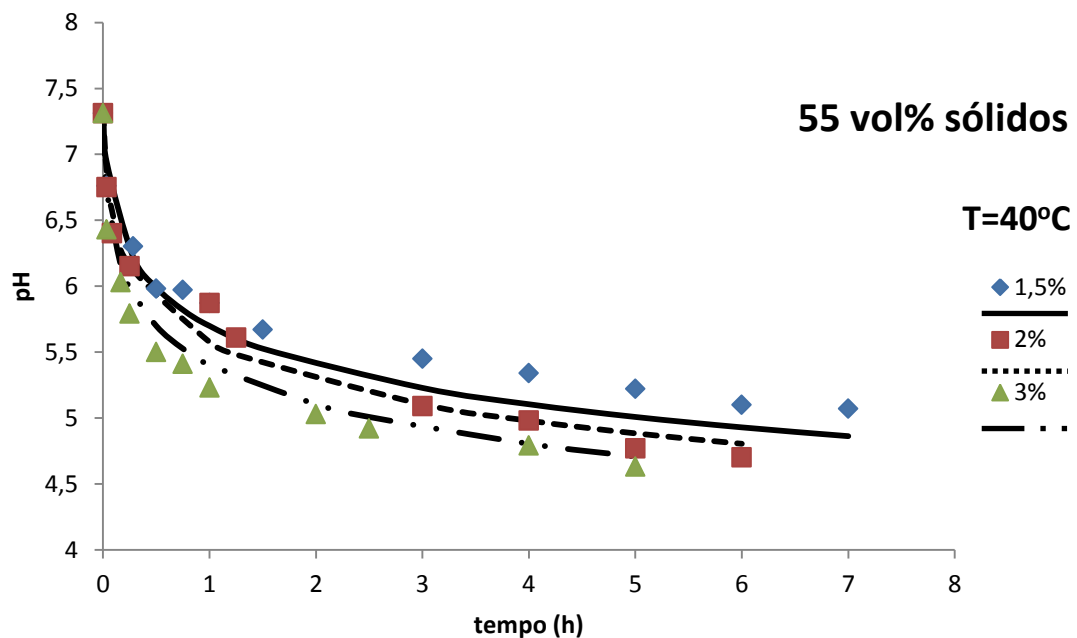
(b)

**Figuras 18 - Variação do pH da suspensão com 45 vol% sólidos e diferentes concentrações de DGL (0,5, 1,5, 2, 3%) para as temperaturas de (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C. Símbolos: valores experimentais; linhas: valores propostos pelo modelo cinético.**



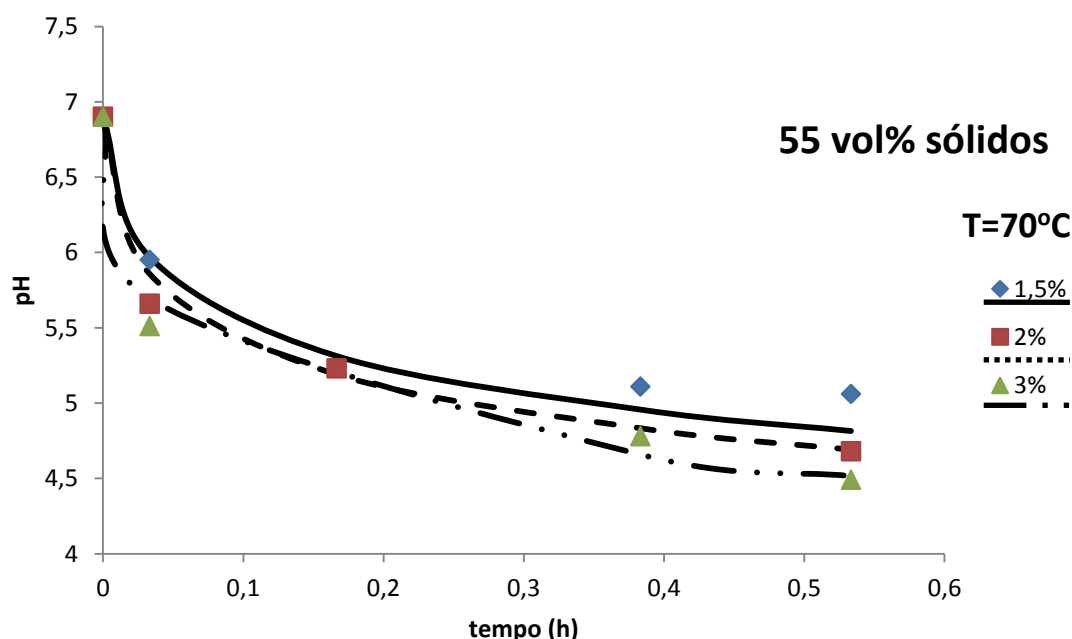
(c)

Figuras 18 (Cont.) - Variação do pH da suspensão e 45 vol% sólidos e diferentes concentrações de DGL (0,5, 1,5, 2, 3%) para as temperaturas de (a) 30°C; (b) 50°C e (c) 70°C. Símbolos: valores experimentais; linhas: valores propostos pelo modelo cinético.



(a)

Figura 19 - Variação do pH da suspensão com 55 vol% sólidos e diferentes concentrações de DGL (1,5, 2, 3%) para as temperaturas de (a) 40°C e (b) 70°C. Símbolos: valores experimentais; linhas: valores propostos pelo modelo cinético.

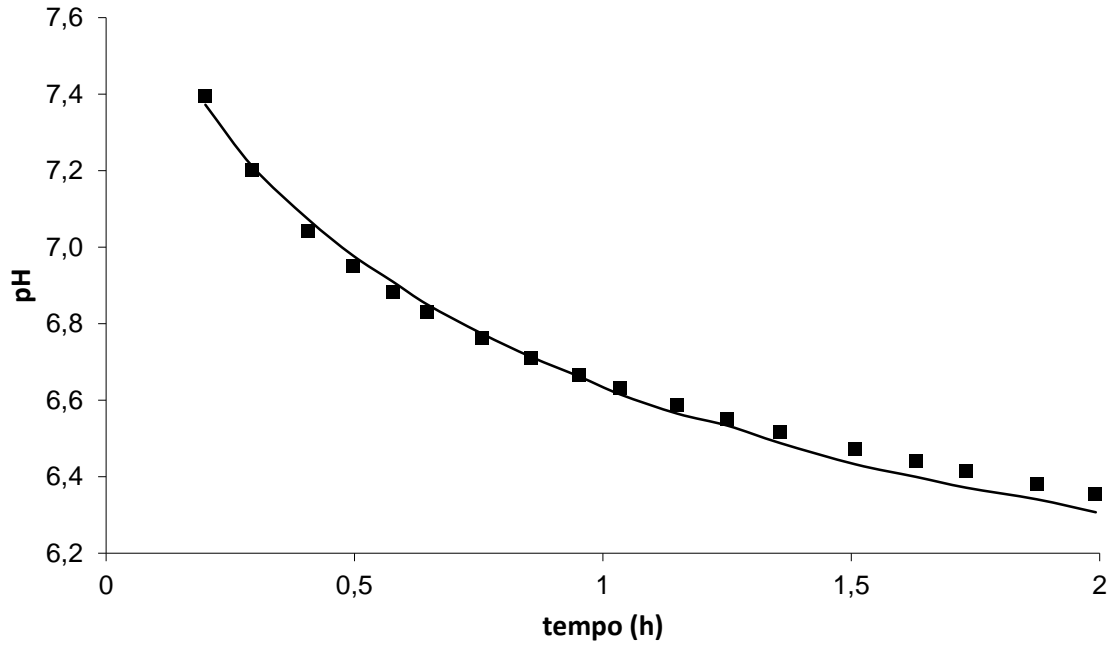


(b)

**Figura 19 (Cont.) - Variação do pH da suspensão com 55 vol% sólidos e diferentes concentrações de DGL (1,5, 2, 3%) para as temperaturas de (a) 40°C e (b) 70°C. Símbolos: valores experimentais; linhas: valores propostos pelo modelo cinético.**

Outro argumento que suporta a hipótese das cinéticas de hidrólises e dissociação da DGL serem de ordem 1 é a reduzida diferença entre os valores experimentais obtidos por Studart [51] para a variação do pH em suspensões de alumina devido à decomposição à temperatura ambiente da DGL e os valores previstos pela equação 12 quando  $m=n=1$  (figura 20). De referir que o bom ajuste observado nesta figura entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo sugere que o modelo proposto no presente trabalho é, também, aplicável a suspensões cerâmicas não argilosas.

Relativamente aos valores das constantes cinéticas, obtidos a partir do ajuste aos valores experimentais (tabela 5), verifica-se que, para todas as condições testadas,  $K_1$  é muito superior a  $K_2$ . Isto indica que a reação de hidrólise é bastante mais rápida do que a de dissociação e que, conseqüentemente, a cinética da variação do pH devido à decomposição térmica do DGL é essencialmente controlada pela velocidade de dissociação do ácido glucurónico.



**Figura 20 - Variação do pH de uma suspensão de alumina provocada pela decomposição do DGL, obtida experimentalmente por Studart à temperatura ambiente [51] (símbolos) e prevista através do modelo cinético (linha).**

Outro resultado que merece uma análise mais detalhada é o aumento do valor das constantes de reação  $K_1$  e  $K_2$  com a temperatura, para ambas as suspensões estudadas (45 e 55vol% sólidos). Isto mostra que a variação do pH é termicamente ativada, sugerindo que as constantes cinéticas apresentam uma dependência com a temperatura ( $T$ ) do tipo:

$$K_1 = k_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (17)$$

$$K_2 = k_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \quad (18)$$

em que  $k_1$  e  $k_2$  são constantes pré-exponenciais,  $R$  é a constante dos gases perfeitos ( $8,3147 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e  $E_1$  e  $E_2$  são constantes cujo valor depende (mas é diferente) da energia de ativação da reação de hidrólise da lactona e da dissociação do ácido glucurônico, respetivamente.

## Resultados e discussão

**Tabela 5 - Parâmetros das equações (12, 14 e 15) obtidos pelo ajuste do modelo cinético aos valores experimentais de pH das suspensões diferentes concentrações de DGL e temperaturas. No cálculo dos valores  $K_1$  e  $K_2$  considerou-se a concentração de DGL expressa em moles por litro de água.**

Sólidos (%)	T (°C)	DGL (%)	DLG (mol/l)	n	m	$K_1$ (s <sup>-1</sup> )	$K_2$ (s <sup>-1</sup> )	r
45	30	0,5	0,06	1	1	0,01	$3,7 \times 10^{-9}$	0,082
		1,5	0,18					
		2	0,24					
		3	0,36					
	50	0,5	0,06	1	1	0,09	$2,3 \times 10^{-8}$	0,034
		1,5	0,18					
		2	0,24					
		3	0,36					
	70	0,5	0,06	1	1	0,20	$8,5 \times 10^{-8}$	0,057
		1,5	0,18					
		2	0,24					
		3	0,36					
55	40	1,5	0,26	1	1	0,04	$2,1 \times 10^{-9}$	0,124
		2	0,35					
		3	0,52					
	70	1,5	0,26	1	1	0,06	$3,1 \times 10^{-9}$	0,082
		2	0,35					
		3	0,52					

Com efeito, dado que uma fração significativa de prótons  $H^+$  produzidos pela decomposição térmica da lactona participa nos fenómenos da alteração da carga superficial das partículas em suspensão, apenas uma fração destes iões  $H^+$  permanece em solução e contribui para as medidas do pH realizadas. Isto significa que a variação do pH da suspensão, cuja amplitude será tanto maior quanto mais extensa for a reação de decomposição térmica da lactona, não permite quantificar diretamente a cinética das reações de hidrólise e de dissociação da DGL, e consequentemente, não permite determinar a energia de ativação destas reações. Esta quantificação requer a determinação em cada instante da reação da concentração dos reagentes ou produtos de

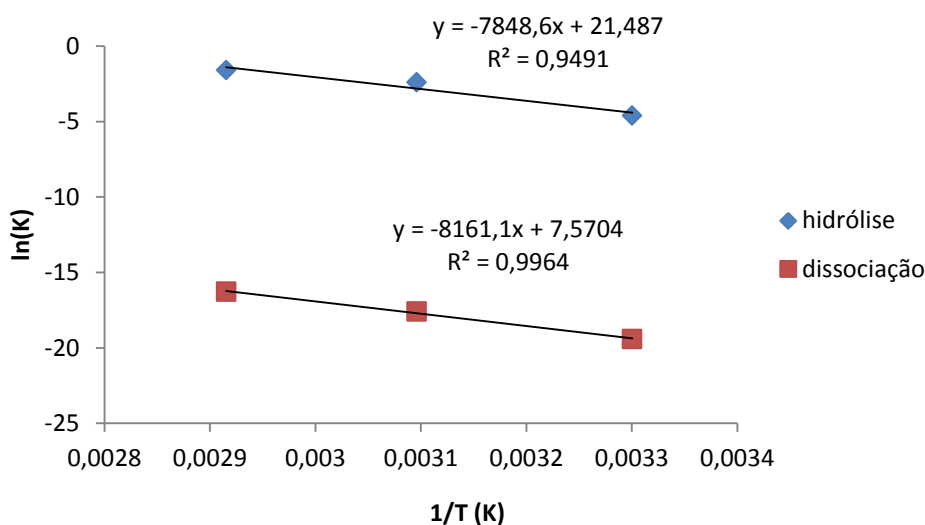
reação que não sejam consumidos nas interações com as partículas sólidas. Por esta razão, os resultados das figuras 18 e 19 não traduzem a cinética de decomposição da lactona, mas apenas a velocidade de alteração do pH da suspensão.

Reescrevendo as equações (17 e 18) na seguinte forma:

$$\ln K_1 = \ln k_1 - \frac{E_1}{RT} \quad (19)$$

$$\ln K_2 = \ln k_2 - \frac{E_2}{RT} \quad (20)$$

a análise dos efeitos da temperatura na variação do pH pode ser efetuada através da representação de Arrhenius dos valores das constantes cinéticas da tabela 5 ( figura 21 ).



**Figura 21 - Representação de Arrhenius da variação das constantes cinéticas das reações de hidrólise do DGL e de dissociação do ácido glucurônico na suspensão de 45 vol% sólidos.**

A análise das figuras anteriores permite confirmar a existência de uma relação aproximadamente linear entre  $\ln K$  e  $1/T$ , isto é, as constantes cinéticas  $K_1$  e  $K_2$  podem ser descritas pelas equações (19 e 20) sendo os valores  $k$  e  $E$  apresentadas na tabela 6.

Embora os valores da tabela 6 relativos à suspensão com 55 vol% sólidos tenham sido calculados apenas a partir dos valores experimentais para duas temperaturas, a comparação dos valores de  $E$  calculados para as suspensões de 45 vol% e 55 vol% mostram que o efeito da taxa de variação do pH com a temperatura é maior para a



primeira suspensão. Contudo, é necessário lembrar que a preparação da suspensão de 55 vol% envolveu a adição de desfloculantes e o ajuste do pH com o objectivo de minimizar a viscosidade. Uma análise mais detalhada do efeito da concentração de sólidos na cinética de decomposição da DGL necessitaria da utilização de suspensões preparadas em condições semelhantes, podendo ser objecto de estudo num trabalho futuro.

Tabela 6 - Valores experimentais das constantes  $k$  e  $E$  das equações 17 e 18.

	45 vol%		55vol%	
	$k$ ( $s^{-1}$ )	$E$ (kJ/mol)	$k$ ( $s^{-1}$ )	$E$ (kJ/mol)
<b>Hidrólise</b>	$2,1 \times 10^9$	65,2	4,1	12,1
<b>Dissociação</b>	$1,9 \times 10^3$	67,8	$1,80 \times 10^{-7}$	11,6

Com o objetivo de determinar a influência da decomposição da DGL na reologia das suspensões foram realizados ensaios de variação de viscosidade em função do tempo para diferentes concentrações de DGL (figuras 22).

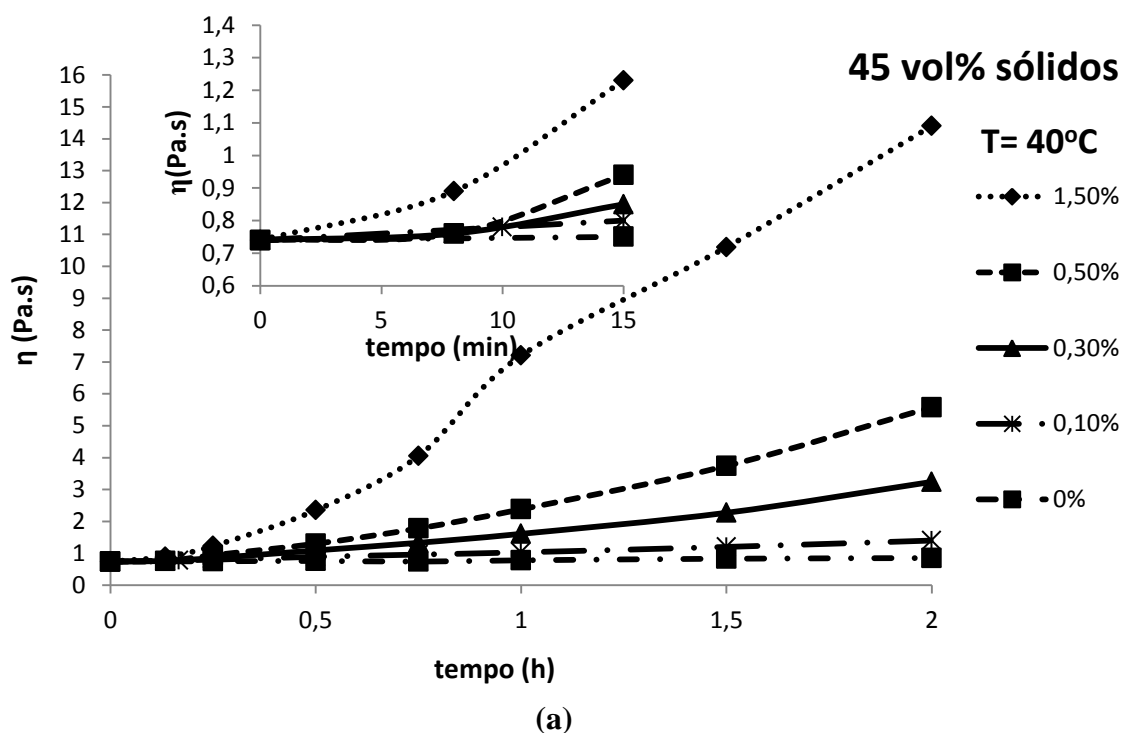
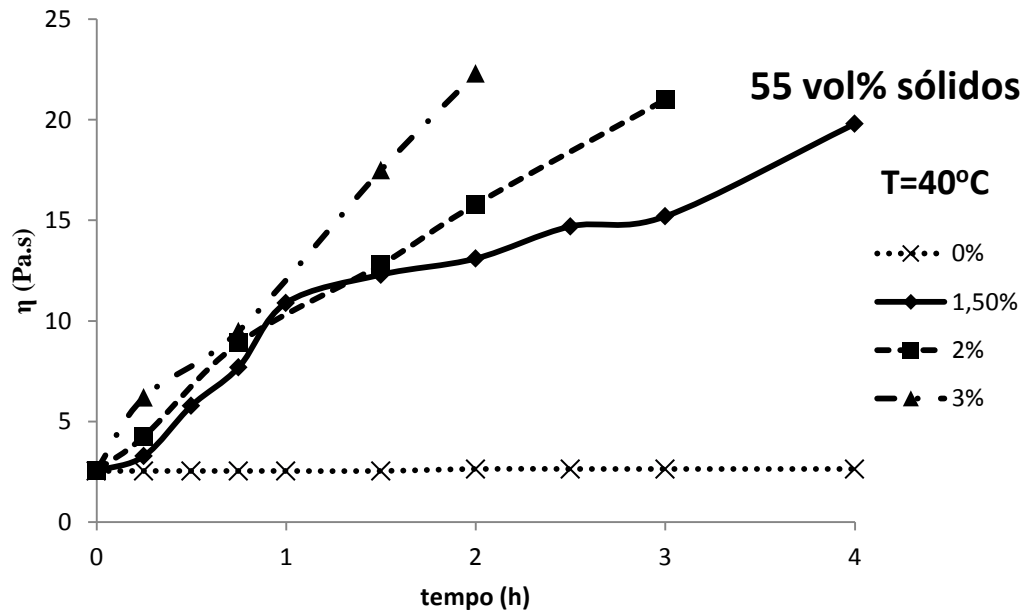
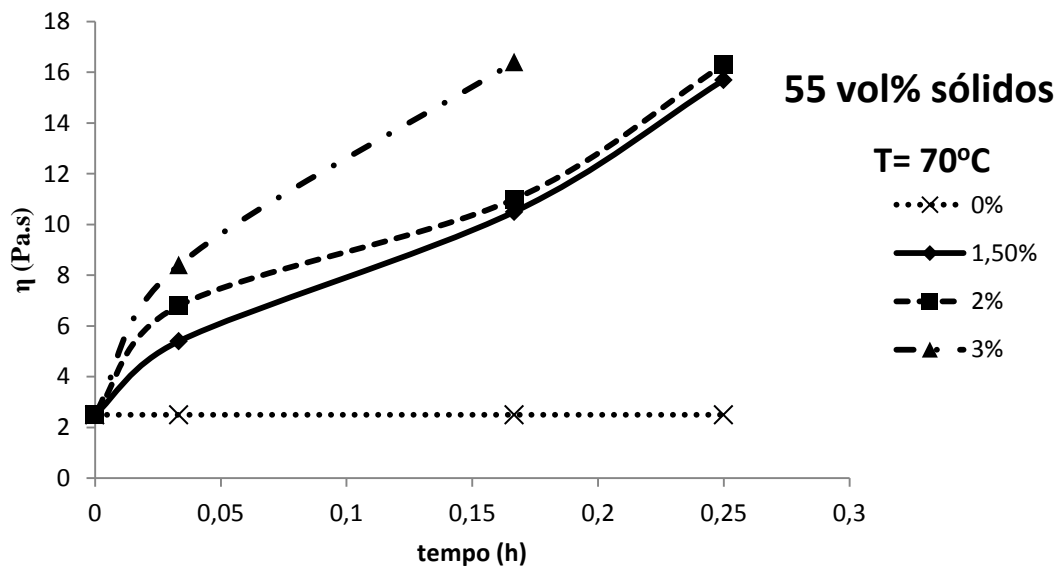


Figura 22 - Variação da viscosidade da suspensão com  $pH_{inicial}=7,5$  com o tempo de coagulação para diferentes concentrações de DGL. (a) suspensão de 45 vol% sólidos à temperatura de 40°C (b) suspensão de 55 vol% sólidos à temperatura de 40°C e (c) suspensão de 55 vol% sólidos à temperatura de 70°C. Na figura (a) é apresentada uma ampliação para os 15 minutos iniciais da decomposição do DGL.



(b)



(c)

Figura 22 (Cont.) - Variação da viscosidade da suspensão com  $\text{pH}_{\text{inicial}}=7,5$  com diferentes concentrações de DGL com o tempo de coagulação para: (a) suspensão de 45 vol% sólidos à temperatura de 40°C (b) suspensão de 55 vol% sólidos à temperatura de 40°C e (c) suspensão de 55 vol% sólidos à temperatura de 70°C. Na figura (a) é apresentada uma ampliação para os 15 minutos iniciais da decomposição do DGL.

Como era esperado, para a suspensão sem adição de DGL não ocorre variação da viscosidade. Com o aumento da adição de DGL, verifica-se, no entanto, um aumento de

viscosidade da suspensão com o tempo de coagulação, sendo o valor tanto maior quanto maior for a concentração do substrato. Isto mostra que a coagulação parcial da suspensão, durante o processo de enchimento sob pressão, pode ser conseguido através da decomposição térmica do DGL.

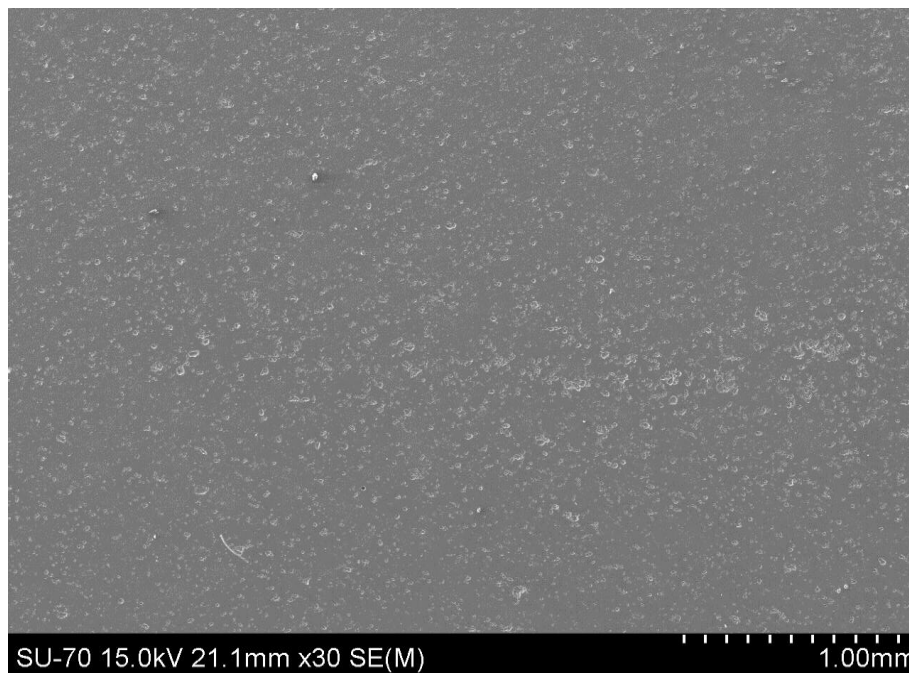
### **4.3. Combinação do enchimento sob pressão com o enchimento por coagulação direta**

Tendo como objetivo a redução do fenómeno de segregação das partículas durante o enchimento sob pressão, combinou-se este processo com o ECD utilizando a suspensão inicial e a decomposição do DGL à temperatura de 40°C. A combinação destas técnicas, tem por objetivo provocar a formação de uma rede tridimensional de partículas, dificultando, deste modo, a migração das partículas mais finas para junto das paredes do molde.

#### **4.3.1. Ensaios laboratoriais**

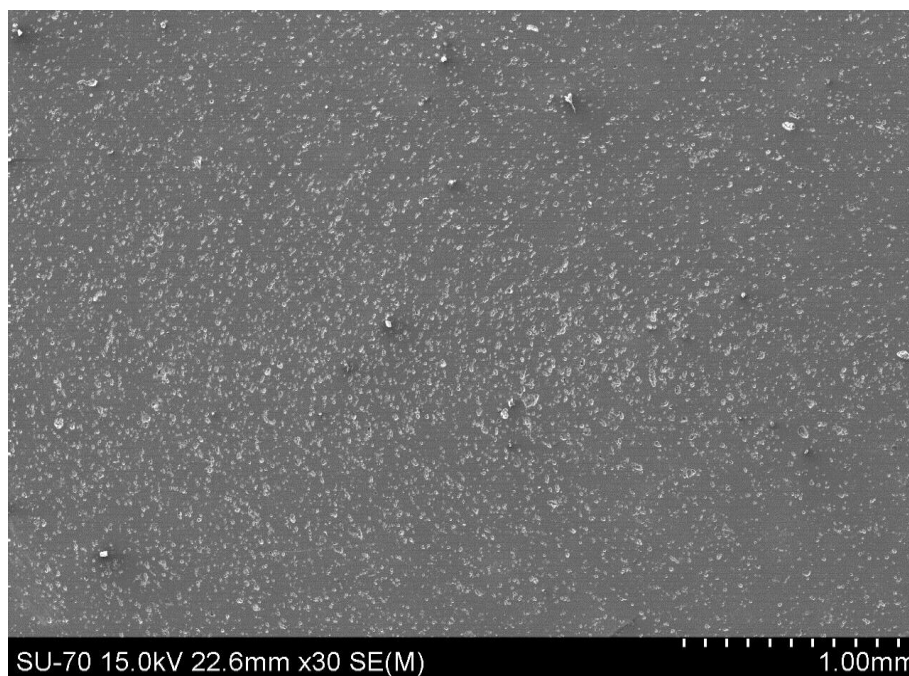
Simularam-se as condições de produção industrial de peças por enchimento sob pressão, através da utilização de um sistema laboratorial (baróide), para a avaliação do efeito da temperatura e da concentração de substrato (DGL) na redução da segregação das partículas. Com este ensaio pretendia-se, também, obter informações sobre as concentrações ideais de DGL a utilizar num ensaio semi-industrial.

Na figura 23 é representada a imagem obtida por SEM da microestrutura da peça conformada à temperatura ambiente e sem adição de DGL. A análise desta imagem permite observar uma microestrutura homogénea. Este resultado não corresponde ao previsto, uma vez, que era esperado obter-se uma microestrutura heterogénea, típica do enchimento sob pressão, resultante da migração das partículas finas para a região periférica.



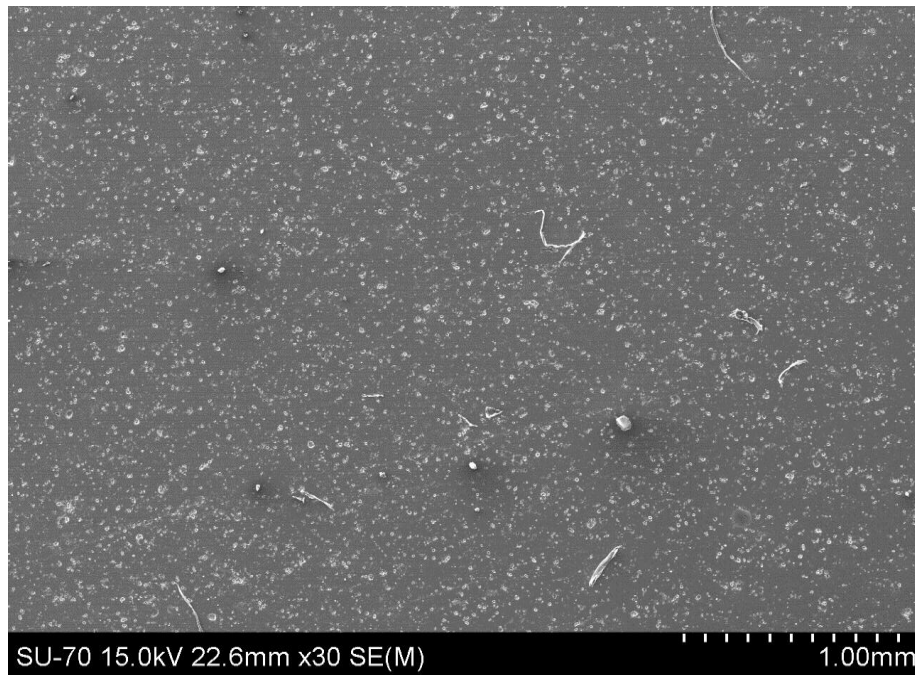
**Figura 23 - Imagem obtida por SEM da microestrutura da amostra conformada nos ensaios laboratoriais a 6 bar durante 30 min sem adição de substrato. A imagem foi obtida na zona central da secção transversal da peça após cozedura a 1400°C.**

Na figura 24 são apresentadas as microestruturas das peças obtidas a 40°C com e sem adição de DGL.

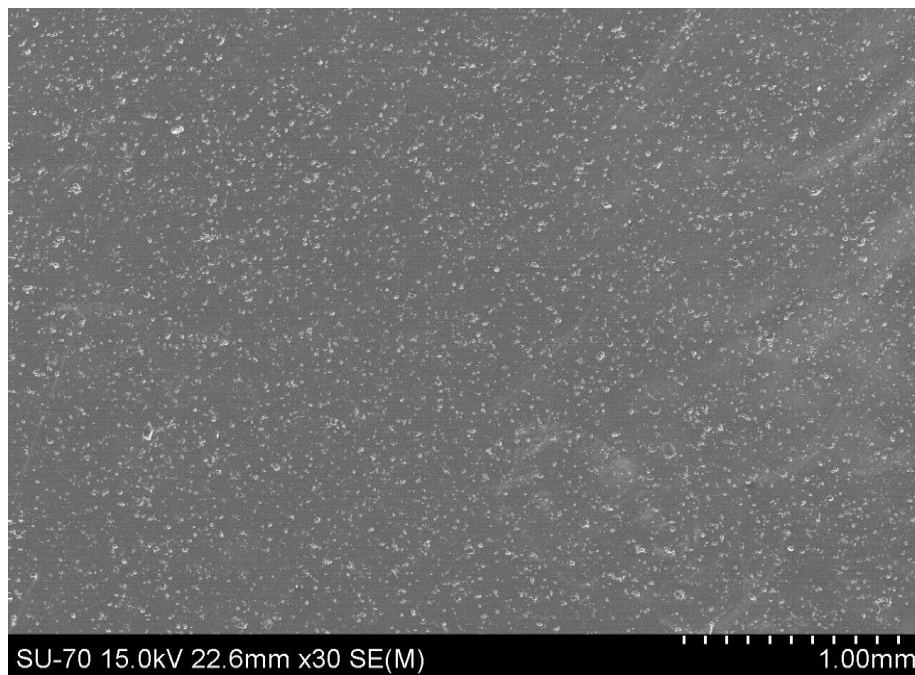


(a)

**Figura 24 - Imagens obtidas por SEM das microestruturas das amostras conformadas nos ensaios laboratoriais a 6 bar durante 30 min a 40°C com diferentes concentrações de DGL: (a) sem DGL, (b) 0,1%, (c) 0,3%, (d) 0,5%. As imagens foram obtidas na zona central da secção transversal das peças após cozedura a 1400°C.**

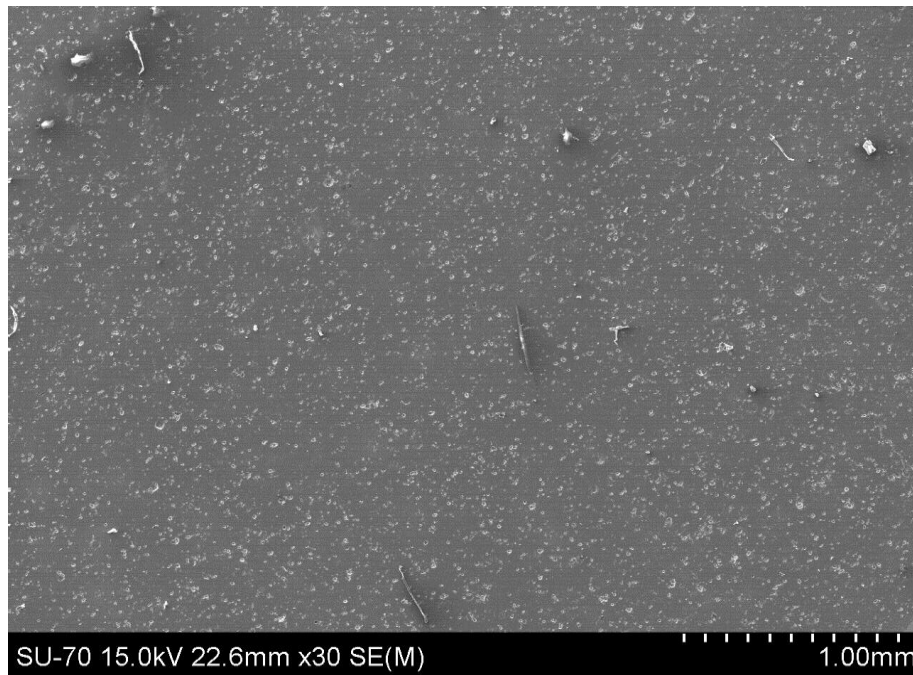


(b)



(c)

**Figura 24 (Cont.) -** Imagens obtidas por SEM das microestruturas das amostras conformadas nos ensaios laboratoriais a 6 bar durante 30 min a 40°C com diferentes concentrações de DGL: (a) sem DGL, (b) 0,1%, (c) 0,3%, (d) 0,5%. As imagens foram obtidas na zona central da secção transversal das peças após cozedura a 1400°C.



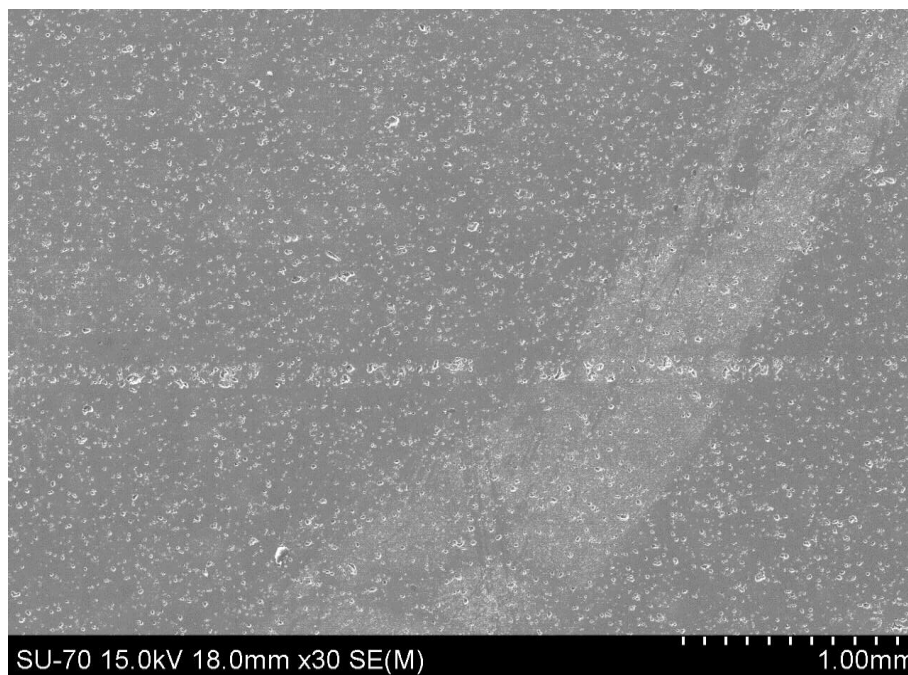
(d)

**Figura 24 (Cont.) -** Imagens obtidas por SEM das microestruturas das amostras conformadas nos ensaios laboratoriais a 6 bar durante 30 min a 40°C com diferentes concentrações de DGL: (a) sem DGL, (b) 0,1%, (c) 0,3%, (d) 0,5%. As imagens foram obtidas na zona central da secção transversal das peças após cozedura a 1400°C.

Independentemente da temperatura e da concentração de DGL utilizada, todas as imagens mostram uma microestrutura homogênea, não sendo visível o fenómeno de segregação. Estes resultados podem ser explicados pelas diferenças existentes entre as condições simuladas e as condições utilizadas industrialmente. Em condições industriais, os moldes são muito maiores do que os utilizados laboratorialmente, o que provoca um escoamento diferente da suspensão no seu interior e diferente empacotamento das partículas. A pressão aplicada é igualmente um parâmetro importante. Industrialmente, esta varia entre 3 e 5 bar numa fase inicial e 20-25 bar numa fase posterior sendo aplicada num único ponto da peça. Pelo contrário, no ensaio com o baróide aplicou-se a pressão de 6 bar sobre a secção da peça.

### 4.3.2. Ensaios semi-industriais

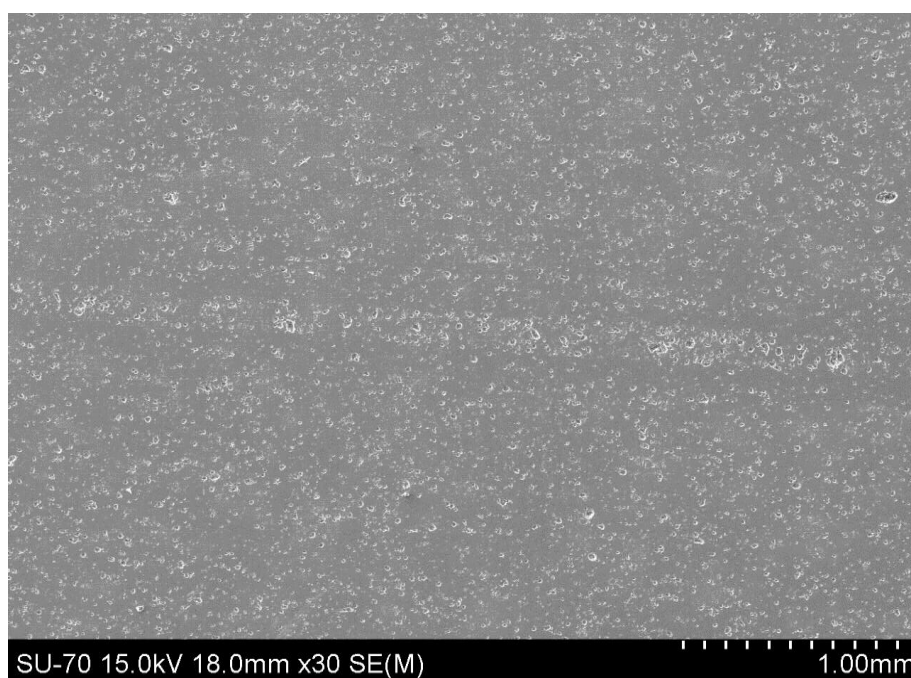
Na Figura 25 apresenta-se a microestrutura típica, obtida por SEM, de uma peça de porcelana obtida por enchimento sob pressão à temperatura ambiente sem adição de DGL.



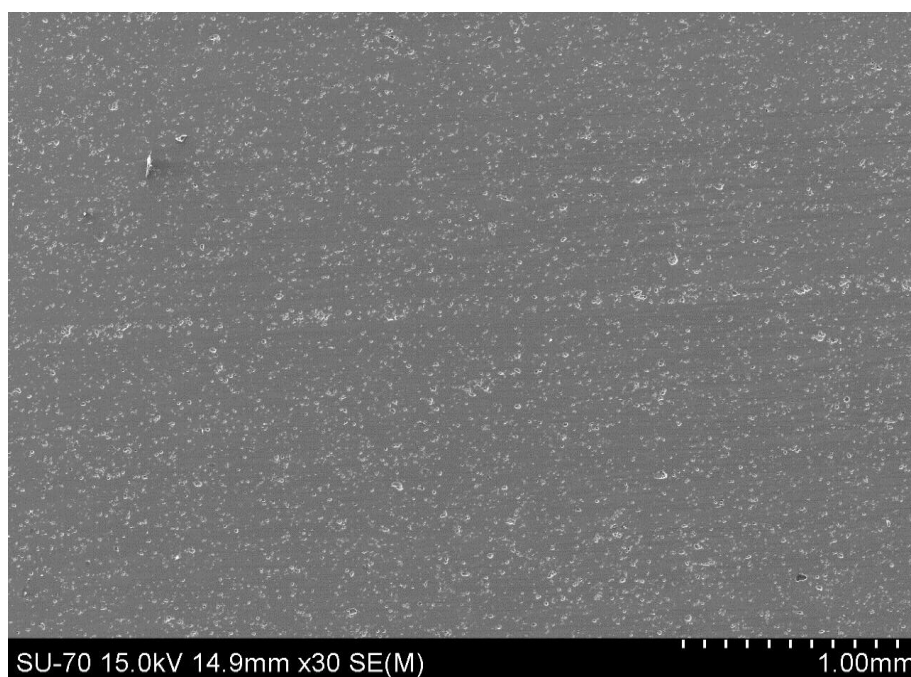
**Figura 25** - Imagem obtida por SEM da microestrutura da peça de porcelana conformada por enchimento sob pressão à temperatura ambiente sem adição de substrato. A imagem foi obtida na zona central da secção transversal da peça após cozedura a 1400°C.

A análise da figura 25 permite observar a existência de uma zona distinta na zona central da peça correspondente ao local de união das paredes, que apresenta uma maior porosidade devido à migração das partículas finas para junto das paredes do molde.

A figura 26 mostra as microestruturas obtidas por SEM de peças produzidas por enchimento sob pressão, a 40°C, com e sem adição de DGL.



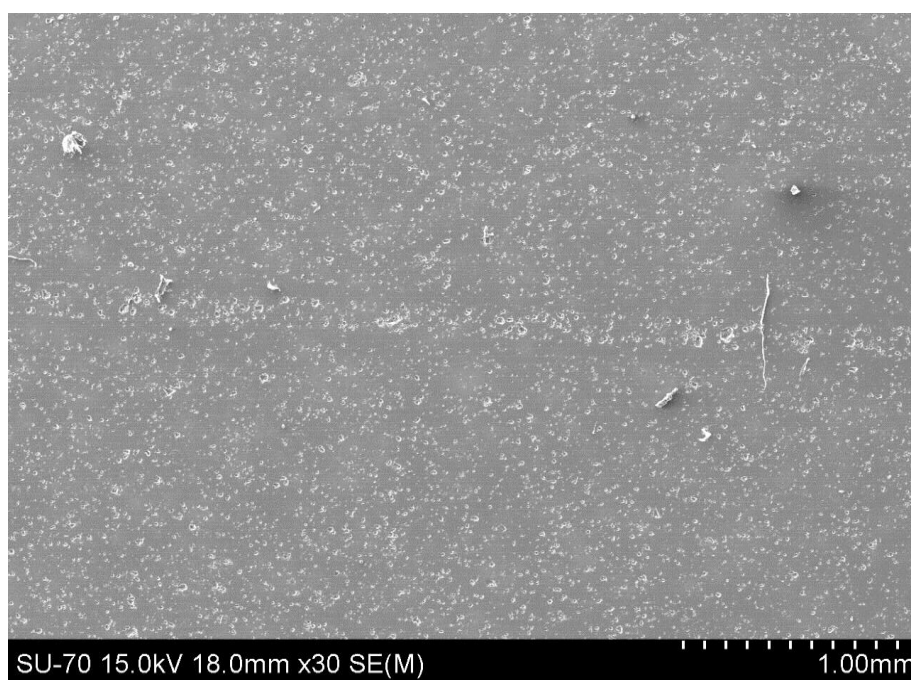
(a)



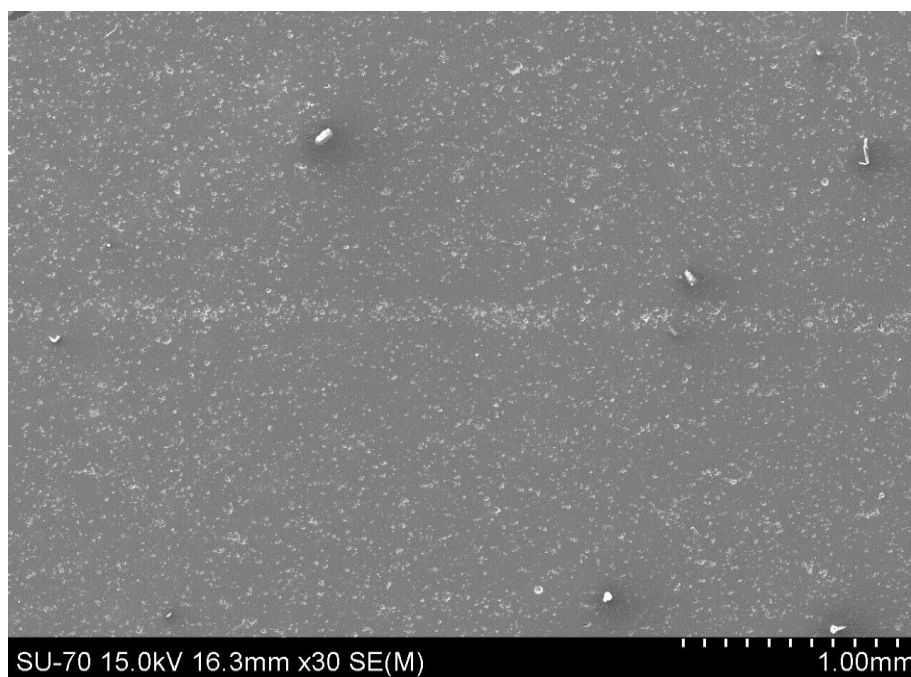
(b)

**Figura 26 - Imagens obtidas por SEM das microestruturas das peças de porcelana conformados por enchimento sob pressão à temperatura de 40°C para diferentes concentrações de DGL: (a) sem GDL, (b) 0,1%, (c) 0,3%, (d) 0,5% e (e) 1,5%. As imagens foram obtidas na zona central da secção transversal das peças após cozedura a 1400°C**



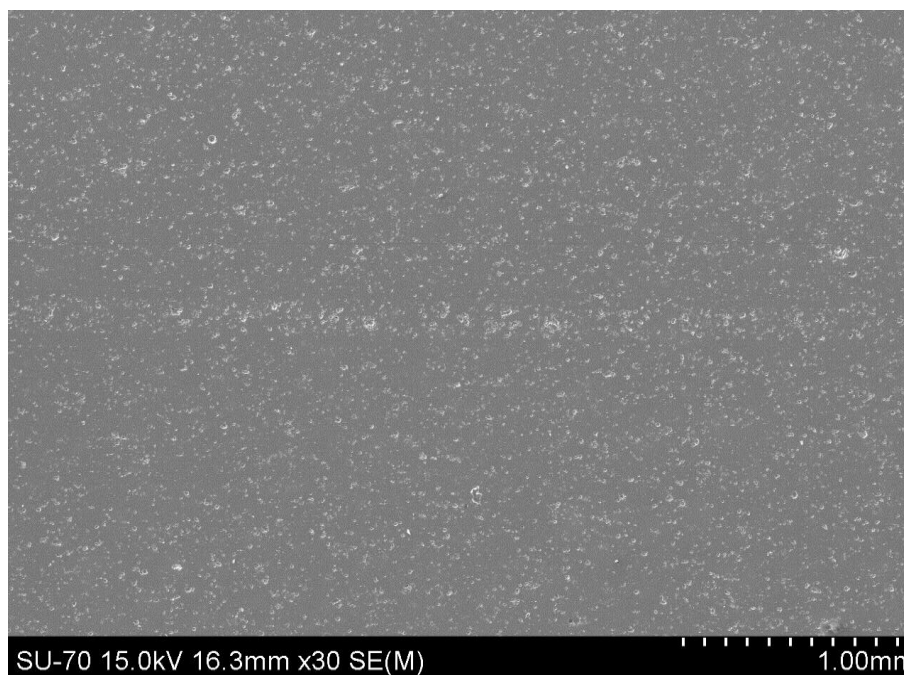


(c)



(d)

**Figura 26 (Cont.) - Imagens obtidas por SEM das microestruturas das peças de porcelana conformados por enchimento sob pressão à temperatura de 40°C para diferentes concentrações de DGL: (a) sem GDL, (b) 0,1%, (c) 0,3%, (d) 0,5% e (e) 1,5%. As imagens foram obtidas na zona central da secção transversal das peças após cozedura a 1400°C**



(e)

**Figura 26 (Cont.) - Imagens obtidas por SEM das microestruturas das peças de porcelana conformados por enchimento sob pressão à temperatura de 40°C para diferentes concentrações de DGL: (a) sem GDL, (b) 0,1%, (c) 0,3%, (d) 0,5% e (e) 1,5%. As imagens foram obtidas na zona central da secção transversal das peças após cozedura a 1400°C**

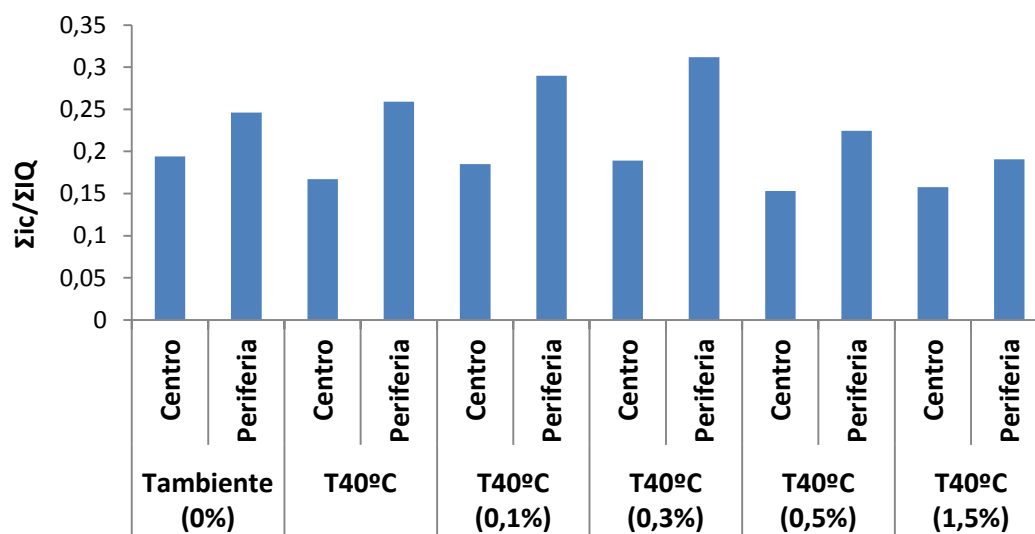
Analisando a figura 26 observa-se que todas as amostras apresentam heterogeneidades microestruturais semelhantes às observadas nas peças conformadas à temperatura ambiente e sem DGL.

Comparando as figuras 25 e 26 (a) verifica-se que, quando não é adicionado DGL, o aumento da temperatura da barbotina provocou um ligeiro aumento da porosidade na parte central da peça. Esta variação de porosidade pode ser atribuída à diminuição da viscosidade da suspensão quando a temperatura aumenta para 40°C (figura 14) que se traduz num aumento da segregação das partículas.

Comparando as microestruturas das peças obtidas a 40°C sem adição de DGL (figura 26 (a)) e as obtidas com diferentes concentrações de DGL (figura 26 (b) - (e)) não se observa alterações significativas da porosidade da zona central das amostras, contrariamente ao que era esperado.

Na tentativa de esclarecer estes resultados efetuaram-se análises de DRX e de ATG, às amostras retiradas do centro e da periferia das peças conformadas nas diferentes condições. Através da análise dos difractogramas, calculou-se a soma das intensidades dos picos mais intensos relativos à caulinite e ao quartzo. Na figura 27 apresentam-se os

valores do quociente entre estas somas para as zonas centrais e da periferia das amostras após secagem.

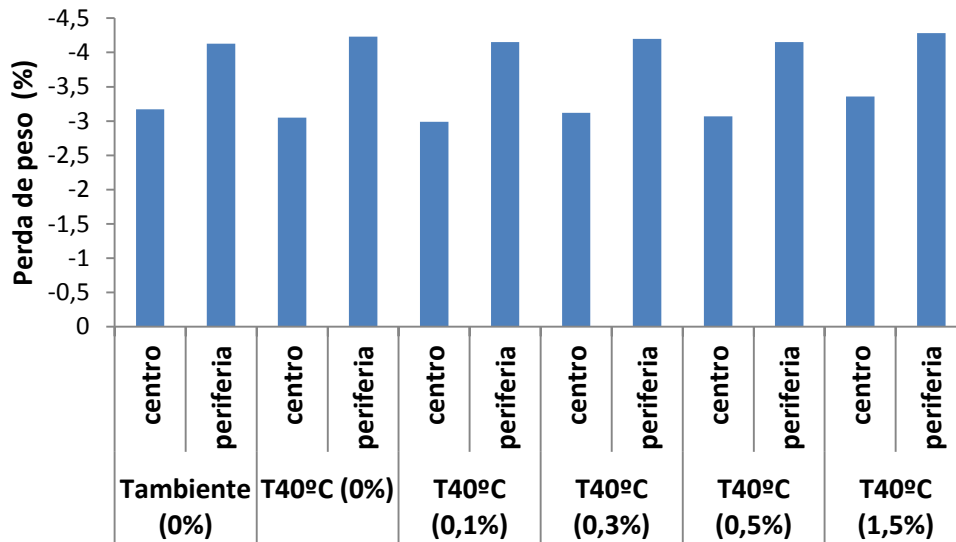


**Figura 27 - Quociente da soma das intensidades dos picos mais intensos relativos à caulinite e ao quartzo no centro e na periferia das peças conformadas à temperatura ambiente e a 40°C, com diferentes concentrações de DGL.**

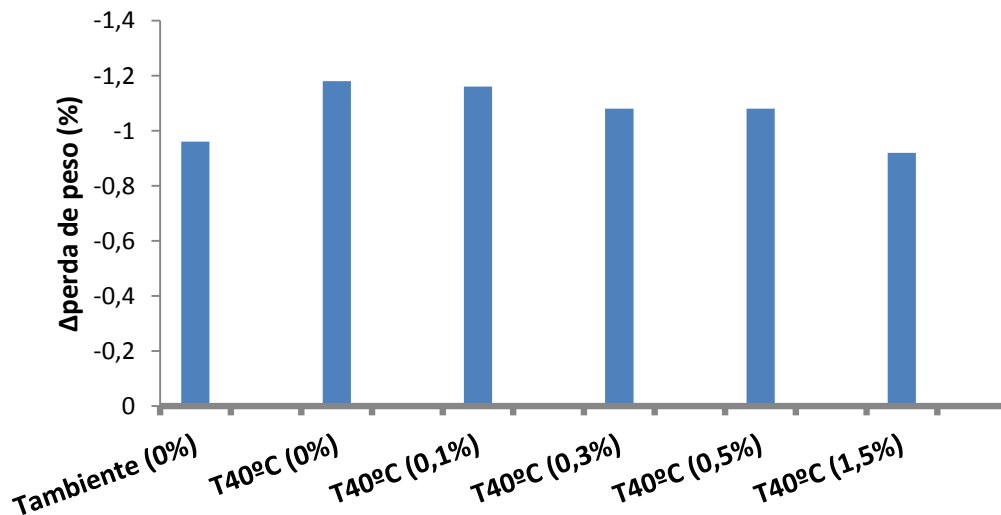
A análise destes valores revela que os melhores resultados foram obtidos para a suspensão com 1,5% de DGL, dado que a diferença dos resultados das análises entre o centro e a periferia da peça é a menor. Esta conclusão é confirmada pelos resultados obtidos nas análises de ATG realizadas às mesmas amostras (figura 28 e 29).

Comparando os resultados obtidos para as peças conformadas sem adição de DGL à temperatura ambiente e a 40°C, observa-se que houve um aumento da diferença de perda de massa entre a periferia e o centro com o aumento da temperatura. Dado que estas diferenças podem ser associadas a diferenças da fração de material argiloso (que contribui de forma mais significativa para a fração mais fina do material), estes resultados corroboram os obtidos por SEM, confirmando que o aumento da temperatura favoreceu a segregação das partículas e conduziu a uma maior migração das partículas finas para a periferia nas amostras sem DGL. À medida que se aumenta a concentração de DGL observa-se, contudo, uma diminuição da diferença de perda de massa entre a periferia e o centro. Estes resultados permitem afirmar que o fenómeno de segregação das partículas diminui com o aumento da concentração de DGL, o que pode ser justificado pelo aumento de viscosidade resultante da decomposição térmica do substrato. O aumento da viscosidade leva à agregação das partículas e

consequentemente à diminuição do fenómeno de segregação provocado pela migração das partículas mais finas para a periferia. Somente para a concentração de 1,5% de DGL se obteve uma diferença de perda de peso entre a periferia e o centro menor do que a exibida pela peça obtida à temperatura ambiente sem DGL. Essa melhoria é, contudo, pouco significativa.

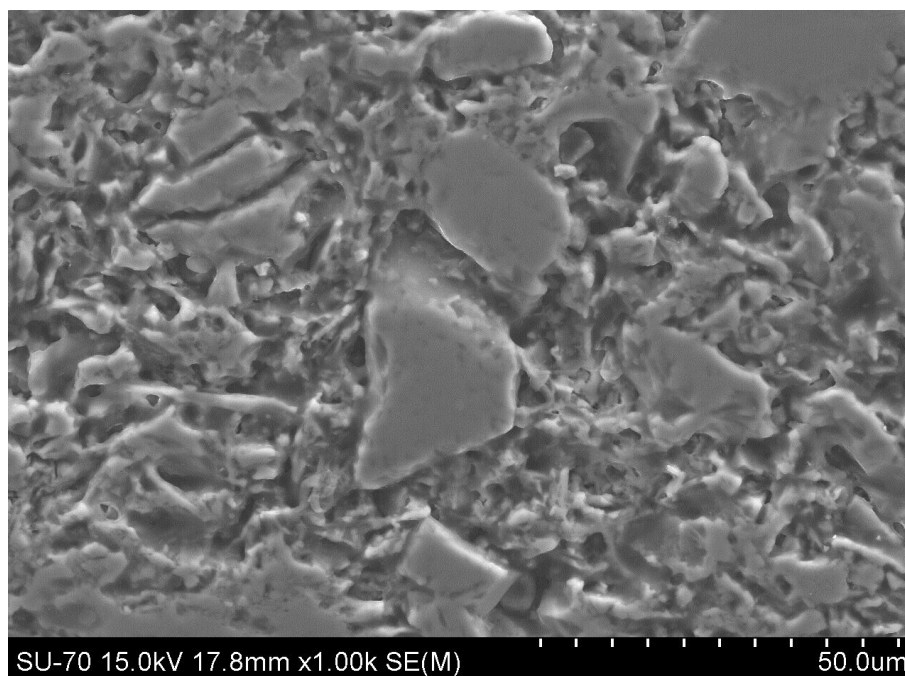


**Figura 28** - Perdas de peso obtidas entre 450 e 575°C, no centro e na periferia das peças conformadas à temperatura ambiente e a 40°C, com diferentes concentrações de DGL.



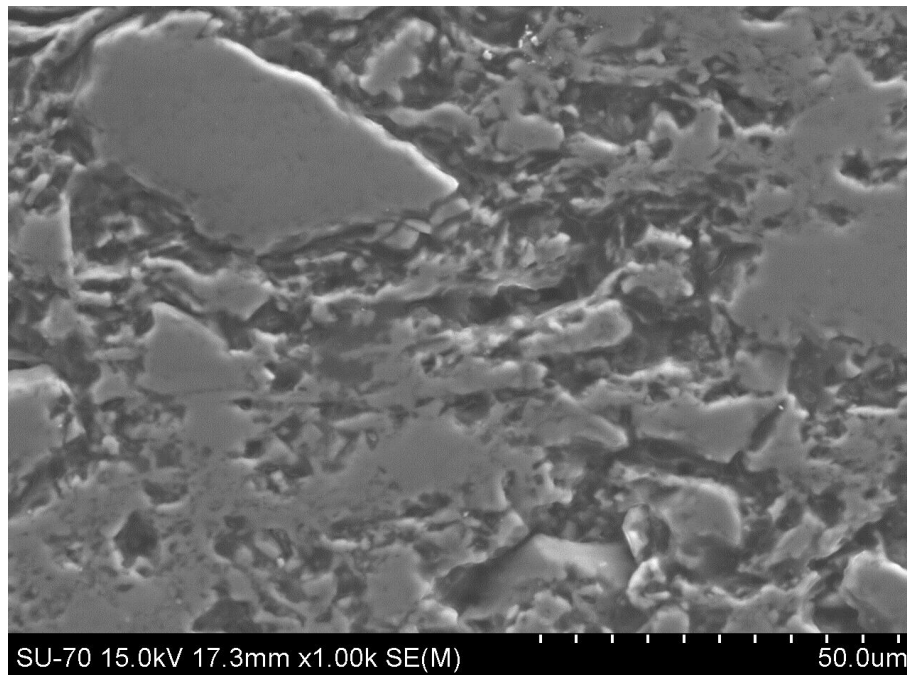
**Figura 29** - Diferença da percentagem de perda de peso entre a periferia e o centro obtidas entre 450 e 575°C, das peças conformadas à temperatura ambiente e a 40°C, com diferentes concentrações de DGL.

Numa tentativa de esclarecer estes resultados, procedeu-se à cozedura das peças obtidas à temperatura ambiente sem DGL e a 40°C com 1,5% de DGL a uma temperatura inferior (1150°C) à normalmente utilizada (1400°C). Nestas condições a quantidade de fase líquida é menor, possibilitando uma melhor observação das diferenças de empacotamento e de distribuição do tamanho das partículas após conformação. Na figura 30 são apresentadas as imagens das microestruturas das amostras do centro das peças após cozedura a 1150°C. A comparação das imagens obtidas sugere a existência de uma maior densificação na zona central da peça conformada a 40°C com 1.5% de DGL. Contudo, esta melhoria não é significativa, o que é consistente com os dados obtidos por DRX e ATG.



(a)

**Figura 30 - Imagens obtidas por SEM das microestruturas da peça de porcelana conformada por enchimento sob pressão (a) à temperatura ambiente, sem adição e (b) a 40°C com 1,5% de DGL. As imagens foram obtidas na zona central da secção transversal da peça após cozedura a 1150°C.**



(b)

**Figura 30 (Cont.) -** Imagens obtidas por SEM das microestruturas da peça de porcelana conformada por enchimento sob pressão (a) à temperatura ambiente, sem adição e (b) a 40°C com 1,5% de DGL. As imagens foram obtidas na zona central da secção transversal da peça após cozedura a 1150°C.

Pode-se especular que o reduzido efeito da coagulação da suspensão na segregação das partículas está relacionado com a intensidade das forças de interação entre as partículas da suspensão. Com efeito, estas forças são de natureza essencialmente eletrostática e são relativamente reduzidas em comparação com as forças envolvidas no escoamento da água para as paredes do molde durante a formação da peça. Em consequência deste escoamento, muitos aglomerados formados durante o processo de coagulação da suspensão são destruídos, dando origem a um aumento da quantidade de partículas individualizadas, que com as correntes de escoamento da água são arrastados para as paredes do molde, originando a sua segregação.

#### **4.4. Utilização da DGL para coagulação completa**

O método de ECD permite a obtenção de corpos cerâmicos com resistência mecânica e homogeneidade elevada que durante a secagem sofrem retrações reduzidas. Estas características conferem ao processo uma grande vantagem relativamente a outros processos coloidais, uma vez que as retrações excessivas originam defeitos, como fissuras ou deformações, responsáveis pela inutilização da peça ou diminuição dos níveis de qualidade.

Como foi referido no Capítulo II, no processo de enchimento por coagulação direta é necessária a utilização de suspensões com elevadas concentrações de sólidos, de modo a ocorrer a coagulação das mesmas por formação de uma rede tridimensional de partículas. Por esta razão, foi preparada uma suspensão com concentração de sólidos superior à utilizada industrialmente.

A concentração máxima de sólidos que foi possível obter foi de 55 vol%, a qual foi já utilizada no estudo do efeito da decomposição do DGL na variação do pH da suspensão (secção 4.2).

Na figura 31 apresenta-se a curva de desfloculação desta suspensão para  $\text{pH} \approx 7,5-8$ . A análise da figura permite concluir que adições de pequenas quantidades de desfloculante provocam uma diminuição acentuada na viscosidade da suspensão, até atingir um valor mínimo, para aproximadamente 0,25% de desfloculante. Esta concentração de desfloculante foi selecionada para preparar a suspensão para o estudo da conformação de peças de porcelana por coagulação completa.

Na figura 32 é apresentada a evolução da viscosidade aparente, com o pH, da suspensão após adição de 0,25% de desfloculante. Como se pode verificar, a suspensão encontra-se estável para valores de pH entre 7,5-8, ocorrendo um aumento de viscosidade para valores de pH superiores ou inferiores a esse valor. Na figura 32 apresenta-se igualmente a curva de viscosidade para a suspensão com 45 vol.% sólidos para facilitar a comparação com a curva obtida para a suspensão de 55 vol.% e, deste modo, analisar a influência da concentração de sólidos na viscosidade. Comparando as duas curvas verifica-se que o aumento da concentração de sólidos provoca não só um aumento da viscosidade da suspensão, mas também uma redução do intervalo de valores de pH para a qual a viscosidade é mínima.

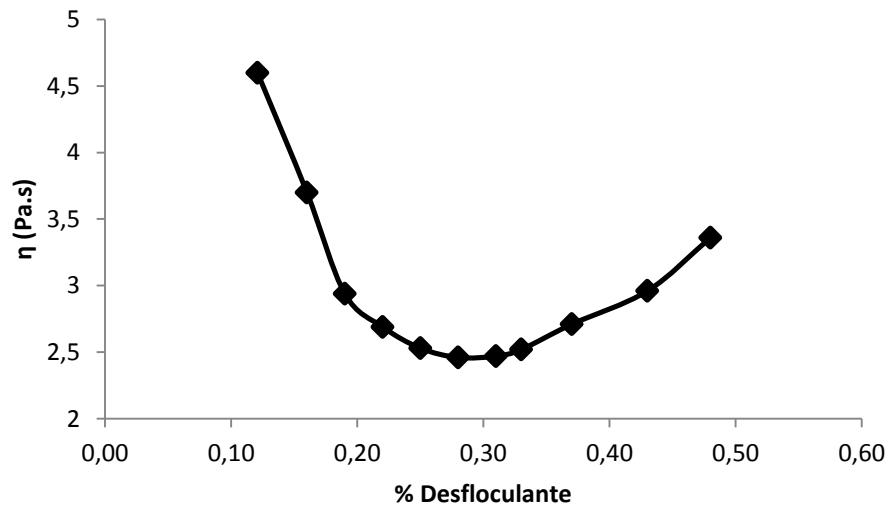


Figura 31 - Curva de desfloculação da suspensão com 55% sólidos sem adição de DGL e à temperatura ambiente

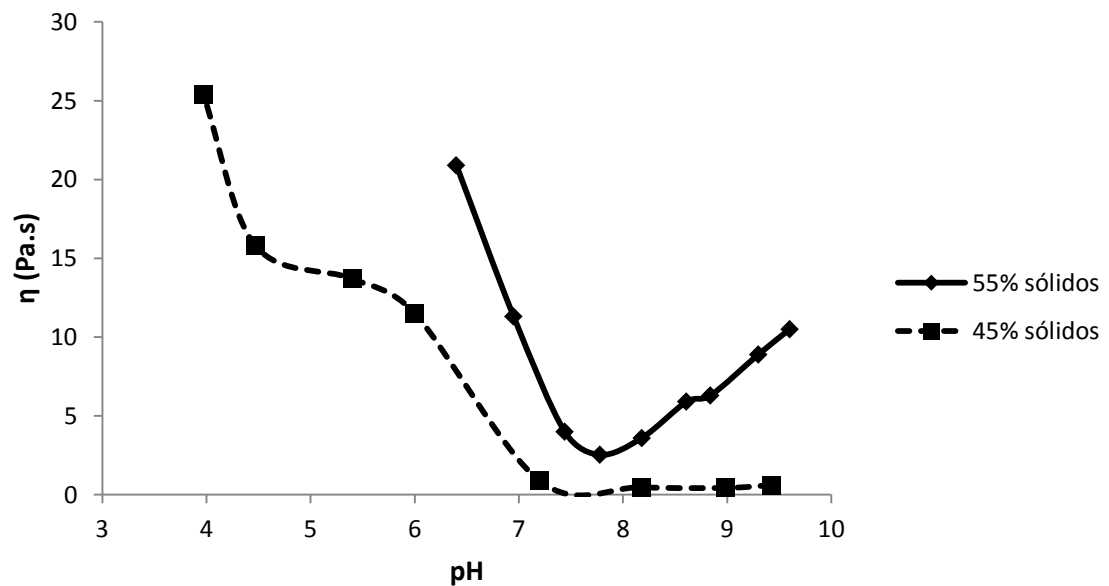


Figura 32 - Curvas de variação da viscosidade em função do pH para as suspensões com 45 e 55 vol% sólidos sem adição de DGL, à temperatura ambiente.

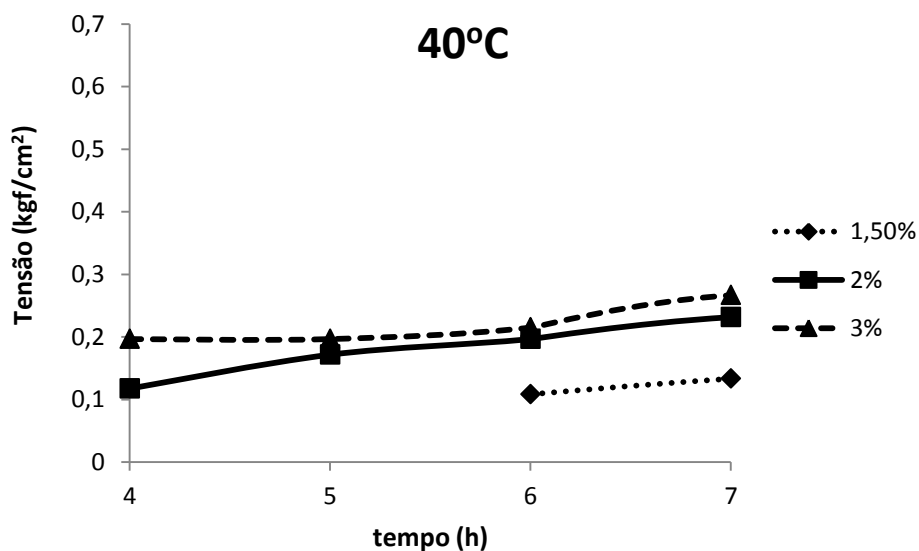
Este aumento da viscosidade da suspensão com o aumento do pH (figura 32) e da concentração de desfloculante (figura 31) podem ser justificados por um aumento do grau de agregação das partículas devido ao aumento da força iônica do meio e das interações das cadeias poliméricas do desfloculante utilizado.



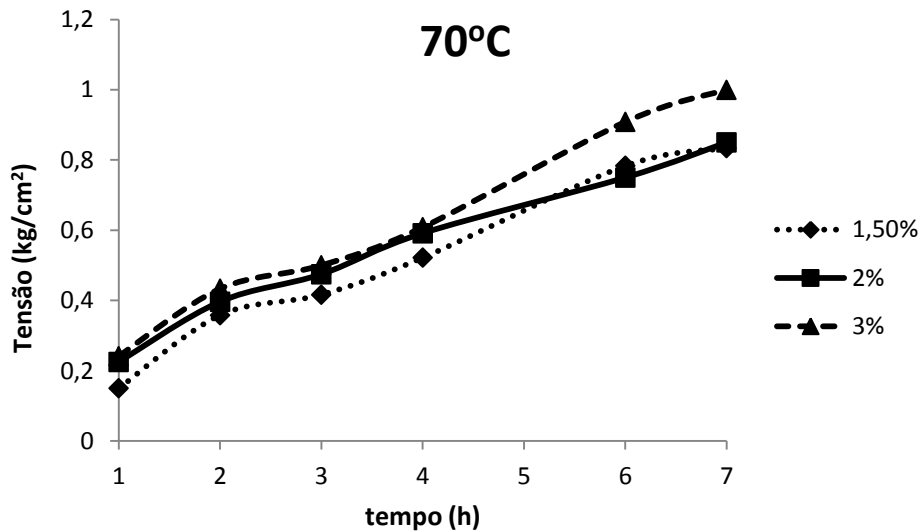
Os resultados da figura anterior permitiram identificar as condições de preparação da suspensão com o mínimo de viscosidade (0,25% desfloculante e  $\text{pH} \approx 7,5$ ) que foram utilizadas na produção de corpos cilíndricos por coagulação completa da suspensão utilizando moldes impermeáveis e tapados. Nestes ensaios, a variação do grau de coagulação da suspensão com o tempo, para diferentes concentrações de DGL e temperaturas, foi avaliada através de medidas de resistência à penetração. Os resultados obtidos para 40 e 70°C encontram-se representadas nas figuras 33 e 34, respectivamente.

Como era esperado, verifica-se um aumento da resistência mecânica das peças com o tempo de coagulação, sendo esta variação mais significativa a 70°C. No entanto, mesmo após 7h de coagulação, à temperatura de 70°C para a suspensão com 3% de DGL, a resistência mecânica resultante do aumento do pH da suspensão, e consequentemente do grau e aglomeração das partículas, é insuficiente para permitir a desmoldagem da peça.

Estes resultados mostram que, nas condições testadas, a aplicação do processo de coagulação direta na conformação de suspensões argilosas não é viável, uma vez que não permite a obtenção em tempo útil de corpos com resistência mecânica suficiente para a sua desmoldagem e manipulação.



**Figura 33 - Variação da resistência mecânica com o tempo de coagulação dos corpos conformados a 40°C, com diferentes concentrações de DGL**



**Figura 34 - Variação da resistência mecânica com o tempo de coagulação dos corpos, conformados a 70°C, com diferentes concentrações de DGL.**

Esta dificuldade pode ser justificada pela reduzida concentração de sólidos da suspensão utilizada para permitir a formação de uma rede tridimensional de partículas suficientemente resistente para a obtenção de peças com o grau de consolidação necessário.

Esta limitação pode ser contrariada através da utilização de suspensões com maior concentração de sólidos ou da eliminação parcial da água da suspensão durante a coagulação da peça. A primeira solução é de difícil desenvolvimento devido à dificuldade de preparação de suspensões argilosas suficientemente fluidas e com concentração de sólidos superiores a 55 vol.%. A segunda solução é uma hipótese que merece ser avaliada em trabalhos futuros.

## 5. Conclusões

- O ponto isoelétrico dos bordos das partículas argilosas em suspensão utilizada pela VAA ocorre para valores de pH próximo de 7,5 (aproximadamente o pH inicial da suspensão). Para valores de pH inferiores a 7,5 ocorre a destabilização da suspensão e consequentemente o aumento da sua viscosidade. Esta destabilização pode ser provocada pela decomposição térmica da D – Glucurono – 6,3 – Lactona (DGL).
- A variação do pH da suspensão devido à decomposição térmica do DGL pode ser descrita por um modelo cinético baseado nas velocidades de hidrólise do DGL e de dissociação do ácido glucurónico. Considerando que as cinéticas das reações de hidrólise e de dissociação são de ordem 1, este modelo apresentou um bom ajuste aos valores experimentais. Isto sugere que a velocidade ( $V$ ) das reações de hidrólise e de dissociação da DGL podem ser descritas por uma equação do tipo:

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

em que  $[A]$  é a concentração do reagente (lactona ou ácido glucurónico dependendo se se trata da reação de hidrólise ou de dissociação) e  $K$  é uma constante de proporcionalidade (constante cinética).

Neste caso, a variação de pH da suspensão com o tempo de decomposição ( $t$ ) será dada por:

$$pH = -\log_{10}(K_2([DGL]_0(1 - \exp^{-K_1 t})) + 10^{-pH_0})$$

em que  $[DGL]_0$  e o  $pH_0$  são, respetivamente a concentração inicial de DGL e o pH inicial da suspensão.  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes cinéticas das reações de hidrólise e de dissociação.

Através da análise dos resultados calculados pelo modelo conclui-se que a cinética de variação do pH devido à decomposição térmica da DGL é controlada pela velocidade de dissociação do ácido glucurónico, uma vez que a constante cinética da reação de hidrólise ( $K_1$ ) é muito superior à da reação de dissociação ( $K_2$ ). Estes resultados mostram ainda que o valor das constantes cinéticas dependem da temperatura, sendo o seu valor tanto maior quanto maior for a temperatura. Esta conclusão é consistente com o aumento, observado experimentalmente, da velocidade de variação do pH da suspensão com a temperatura.

- As peças conformadas no ensaio laboratorial não apresentaram nenhuma heterogeneidade microestrutural indicativa de ocorrência de segregação de partículas, típica nas peças produzidas por enchimento sob pressão à temperatura ambiente. Estes resultados sugerem que as condições de alimentação da suspensão e a forma do molde utilizados nestes ensaios não reproduzem de forma conveniente o processo industrial.
- As microestruturas das peças obtidas nos ensaios industriais apresentaram heterogeneidades devidas à migração de material argiloso para a periferia da peça, que se traduziu numa zona central empobrecida em material argiloso. Este fenómeno de segregação ocorreu para todas as peças, independentemente da temperatura e da concentração de DGL utilizada.
- O aumento da temperatura para 40°C, no processo de enchimento sob pressão sem adição de DGL, conduziu ao aumento do fenómeno de segregação das partículas. Este efeito pode ser justificado por uma diminuição da viscosidade da suspensão para esta temperatura. As análises térmicas e de DRX realizadas em material do centro e da periferia das peças, obtidas por enchimento sob pressão a 40°C, indicam que o fenómeno de segregação das partículas diminui com o aumento da concentração em DGL. Este resultado pode ser justificado pelo

## Conclusões

---

aumento de viscosidade resultante da variação do pH promovida pela decomposição térmica do substrato.

- No processo de conformação por coagulação direta de peças de porcelana, não foi possível obter corpos com resistência mecânica suficiente para a sua desmoldagem e manipulação, mesmo após 7 horas, a 70°C, com concentrações de sólidos e de DGL de 55 vol% e 3%, respectivamente.

## Referências

- [1] Fonseca, A.T., “*Tecnologia do Processamento Cerâmico*”, Universidade Aberta (2000).
- [2] K.H. Schüller, “*Ceramics Monographs - A Handbook of Ceramics*”, Verlag Schmidt GmbH, Freiburg i. Brg (1979).
- [3] S.R. Bragança, C.P. Bergmann, H. Hubner, “*Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain*”, Journal of the European Ceramic Society **26** (2006) 3761–3768.
- [4] S.R. Bragança, C.P. Bergmann, “*A view of whitewares mechanical strength and microstructure*”, Ceramics International **29** 801–806 (2003).
- [5] O. Isik Ece, Zenbe-e Nakagawa, “*Bending strength of porcelains*”, Ceramics International **28** (2002) 131–140.
- [6] L. Mattyasovszky-Zsolnay, “*Mechanical Strength of Porcelain*” J. Mater. Sci. **40** (1957) 299–306.
- [7] G. Stathis, A. Ekonomakou, C.J. Stournaras, C. Ftikos, “*Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain*”, Journal of the European Ceramic Society **24** (2004) 2357–2366.
- [8] T.K. Mukhopadhyay, S. Ghatak, H.S. Maiti, “*Effect of pyrophyllite incorporation in porcelain composition on mechanical properties and microstructure*”, Ceramics International **35** (2009) 2555–2562.
- [9] T.K. Mukhopadhyay, Syamal Ghosh, S. Ghatak, H.S. Maiti, “*Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain*”, Ceramics International **32** (2006) 871–876.
- [10] T.K. Mukhopadhyay, S. Ghosh, J. Ghosh, S. Ghatak, H.S. Maiti, “*Effect of fly ash on the physico-chemical and mechanical properties of a porcelain composition*”, Ceramics International **36** (2010) 1055–1062.

- [11] Kausik Dana, Sukhen Das, Swapan Kumar Das, “*Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin–quartz–feldspar system*”, Journal of the European Ceramic Society **24** (2004) 3169–3175.
- [12] Suha Yuruyen, H. Ozkan Toplan , “*The sintering kinetics of porcelain bodies made from waste glass and fly ash*”, Ceramics International **35** (2009) 2427–2433.
- [13] W.E. Lee, Y. Iqbal, “*Influence of mixing on mullite formation in porcelain*”, Journal of the European Ceramic Society **21** (2001) 2583–2586.
- [14] Soumen Maity & B. K. Sarka, “*Development of High-Strength Whiteware Bodies*”, Journal of the Europtwn Ceramic Society **16** (1996) 1083- 1088.
- [15] Kausik Dana, Swapan Kumar Das, “*Partial substitution of feldspar by B.F. slag in triaxial porcelain: Phase and microstructural evolution*”, Journal of the European Ceramic Society **24** (2004) 3833–3839.
- [16] Kausik Dana and Swapan Kumar Das, “*Evolution of microstructure in flyash-containing porcelain body on heating at different temperatures*”, Bull. Mater. Sci., Indian Academy of Sciences, **27** (2004) 183–188.
- [17] Costa, M. , “*Reciclagem de Caco Chacotado em Pastas de Porcelana de Cozedura Rápida para Utilização Industrial*”, Tese, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro Universidade de Aveiro (2009).
- [18] João Lopes Baptista , Darlindo Lucas, “*Introdução à tecnologia cerâmica*”, Universidade de Aveiro (2008) 20-25.
- [19] Yuji Hotta, Naoki Omura, Kimiyasu Sato, Koji Watari, “*Slip casting using wet-jet milled slurry*”, Journal of the European Ceramic Society **27** (2007) 753–757.
- [20] S. Maleksaeedi, M.H. Paydar , S. Saadat, H. Ahmadi, “*In situ vibration enhanced pressure slip casting of submicrometer alumina powders*”, Journal of the European Ceramic Society **28** (2008) 3059–3064.
- [21] Ferreira, J.M.F., “*Reologia de Suspensões Coloidais de Materiais Cerâmicos*”, em Reologia e suas Aplicações Industriais, Cap. 10, Ed. A. G. Castro, J. A. Covas e A. C. Diogo, Instituto Piaget, Lisboa, (2001) 311-339.

- [22] Y. Yang, E. Laars, S. Kaushik, E. Mueller and W. Sigmund, “*Forming and Drying*”, Handbook of Advanced Ceramics, (2003) 131-185.
- [23] Duncan Shaw, “*Introduction to colloid and Surface Chemistry*”, Butterworth-Heinemann, (1992)
- [24] B. Blazer, L.J. Gauckler – “*Novel Colloidal Forming Technique: Direct Coagulation Casting*”. Handbook of Advanced Ceramics, (2003) 437-460.
- [25] Gomes, Celso Figueiredo, “*Argilas – o que são e para que servem*”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa., (1988).
- [26] Reed, James S. “*Introduction to the Principles of Ceramic Processing*”. New York: Wiley – Interscience Publication, (1988).
- [27] Gomes, Celso Figueiredo, “*Argilas e aplicações na indústria*”, Universidade de Aveiro, (2002).
- [28] Ferreira, J.M.F., “*A Interface Carboneto de Silício-Solução Aquosa e o Enchimento por Barbotina*”, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro (1992).
- [29] M.N. Rahaman, “*Ceramic processing and sintering*” Marcel Dekker, (1995).
- [30] L.P. de F. Souza, H.S. Mansur, “*Production and characterization of ceramic pieces obtained by slip casting using powder wastes*”, Journal of Materials Processing Technology, **145** (2004) 14–20.
- [31] Y. Ergüna, C. Dirierb, M. Tanoğluc, “*Polymethyl methacrylate based open-cell porous plastics for high-pressure ceramic casting*”, Materials Science and Engineering, (2004) 279–285.
- [32] J. Yang, Y. Huang, L. P. Meier, H. Wyss, E. Tervoort and L. J. Gauckler – “*Direct Coagulation Casting via Increasing Ionic Strength*”. Key Engineering Materials, **224-226** (2002) 631 – 636.
- [33] W. Si, T.J. Graule, F.H. Baader, L.J. Gauckler – “*Direct Coagulation Casting of Silicon Carbide Components*”. J. Am. Ceram. Soc, **82** (1999) 1129-1136.



- [34] K. Prabhakaran, R. Sooraj, A. Melkeri, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, “*Novel Coagulation Method for Direct Coagulation Casting of Aqueous Alumina Slurries Prepared Using a Poly(Acrylate) Dispersant*”, J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 615–619.
- [35] K. Prabhakaran, R. Sooraj, A. Melkeri, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, “*A new direct coagulation casting process for alumina slurries prepared using poly(acrylate) dispersant*”, Ceramics International **35** (2009) 979–985.
- [36] K. Prabhakaran, R. Sooraj, A. Melkeri, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, “*Magnesia induced coagulation of aqueous PZT powder suspensions for direct coagulation casting*”, Ceramics International **36** (2010) 2095–2101.
- [37] Elena Tervoort, Theo A. Tervoort, and Ludwig J. Gauckler, “*Chemical Aspects of Direct Coagulation Casting of Alumina Suspensions*”, J. Am. Ceram. Soc., **87** (2004) 1530-1535.
- [38] T.J. Graule, F.H. Baader and L.J. Gauckler, “*Casting uniform ceramics with direct coagulation*”, Chemtech The American Chemical Society, (1995) 31-37.
- [39] L.J. Gauckler, T.J.Graule, F.H. Baader and J. Will, *Enzyme Catalysis of Alumina Forming, Departmente Materials, Nichtmetallische Werkstoffe*”, Key Eng Mater, **159-160** (1999) 135-150.
- [40] L.J. Gauckler, T.J. Graule, F.H. Baader and J. Will, “*Enzyme Catalysis of Alumina Forming*”, Key Engineering Materials, **159-160** (1999) 135-150.
- [41] T.J. Graule, F.H. Baader and L.J. Gauckler, “*Direct Coagulation Casting (DCC) – Principles of a New Green Shaping Technique*”, Proceesings of 5<sup>th</sup> International Symposium of Ceramic Materials and Components for Engines, Singapore, World Scientific Publishers, (1994) 626-631.
- [42] A.R. Studart, V.C. Pandolfelli, E. Tervoort and L.J. Gauckler, “*Direct Coagulation Casting of Alumina Suspensions Using Jack Bean as a Urease Source*”, J. Am. Ceram. Soc., **85** (2002) 1695–98.
- [43] B. Balzer, M.K.M. Hruschka and L.J. Gauckler, “*In Situ Rheological Investigation of the Coagulation in Aqueous Alumina Suspensions*”, J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 1733–39.

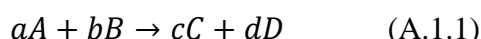
- [44] F.H. Baader, T.J. Graule, L.J. Gauckler, “*Direct Coagulation Casting— A New Green Shaping Technique. Part II. Application to Alumina*”, Industrial Ceramic **16** (1996).
- [45] Beate Balzer, Martin K.M Hruschka, and Ludwig J. Gauckler, “*Coagulation Kinetics and Mechanical Behavior of Wet Alumina Green Bodies Produced via DCC*”, Journal of Colloid and Interface Science, **216** (1999) 379–386.
- [46] J.G.P.Binner, Isabel Santacruz, “*Rheological Characterisation of Electrosterically Dispersed Alumina Suspensions During In Situ Coagulation*”, J.Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 863-868.
- [47] J.G.P. Binner, A.M. McDermott, Y. Yinc, R.M. Sambrook, B. Vaidhyanathan, “*In situ coagulation moulding: a new route for high quality, net-shape ceramics*”, Ceramics International **32** (2006) 29–35.
- [48] J.G.P. Binner, A.M. McDermott, Y. Yinc, R.M. Sambrook, B. Vaidhyanathan, “*Rotary moulding of ceramic hollow wares*”, Journal of European Ceramic Society **29** (2009) 887-891.
- [49] Y. Yin, J.G.P. Binner, M.J. Hey, J.R. Mitchell, “*Hydrolysis of carboxylic lactones in alumina slurries*”, Journal of European Ceramic Society **26** (2006) 1171-1177.
- [50] J.G.P. Binner, A.M. McDermott, “*In situ acidification of electrosterically dispersed alumina suspensions: Effect of coagulant structure*”, J. Matter SCI **41** (2006) 1893-1903.
- [51] A.R. Studarte, V.C. Pandolfelli, E. Tervoort and L.J. Gauckler, “*In-situ coagulation of high-alumina zero-cement refractory castables*”, J. Am. Ceram. Soc. **85** (2002) 1947-1953.
- [52] Pedro Vieira, “*Processamento coloidal de nanocompósitos de  $Al_2O_3/SiC$  – Enchimento por coagulação direta*”, Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, (2010).
- [53] F.H. Norton, “*Fine ceramics:technology and applications*”, McGraw-Hill Book, (1970).
- [54] M.J.Vieira, Comunicação realizado na Universidade de Aveiro, em Julho de 2010.
-

- [55] G. M. Blackburn, and H. L. H. Dodds, “*Strain effects in acyl transfer reactions. Part III, hydroxide and buffer-catalysed hydrolysis of small and medium ring lactones*”, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1974) 377–382.
- [56] J. Sotomayor, “*Cinética Química*”, Lidel editores, (2002).

## Anexo 1: Modelo cinético da variação do pH da suspensão por ação da decomposição química do D-glucurono-6,3-lactona

A cinética química é o estudo da velocidade das reações químicas, isto é, a velocidade com que a composição química de um sistema se altera com o tempo.

A caracterização cinética de uma reação obtém-se através da dependência da concentração dos reagentes ou dos produtos da reação com o tempo. No caso da reação química genérica seguinte [56]:



define-se como velocidade de reação [56]:

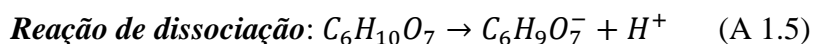
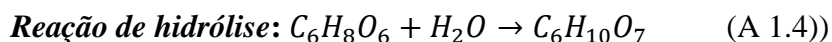
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (\text{A.1.2})$$

onde  $dX/dt$  representa a variação da concentração de cada espécie no tempo. A velocidade de uma reação pode ser igualmente definida pelo produto de uma constante cinética  $K$  pela concentração dos reagentes envolvidos:

$$v = -\frac{d[\text{reagentes}]}{dt} = K[A]^a[B]^b \quad (\text{A.1.3})$$

Aos parâmetros  $a$  e  $b$  dá-se o nome de ordem parcial de reação, sendo a sua soma denominada ordem global da reação.

No caso da decomposição térmica do D-glucurono-6,3-lactona (DGL), pode-se distinguir a reação de hidrólise do DGL com formação do ácido glucurónico e a reação de dissociação deste último em iões glucuronato e  $H^+$



Admitindo que a reação da hidrólise do DGL é de ordem  $n$  :

$$\frac{d[C_6H_8O_6]}{dt} = -K_1[C_6H_8O_6]^n \quad (\text{A1.6})$$

$$\frac{1}{[C_6H_8O_6]^n} d[C_6H_8O_6] = -K_1 dt \quad (A1.7)$$

$$\frac{1}{[C_6H_8O_6]^{n-1}} - \frac{1}{[C_6H_8O_6]_0^{n-1}} = (n-1)K_1 t \quad (A1.8)$$

em que  $[C_6H_8O_6]_0$  é a concentração inicial de DGL.

Desta forma, a concentração de DGL em cada instante da reação de hidrólise será dada por:

$$[C_6H_8O_6] = \left( \frac{[C_6H_8O_6]_0^{n-1}}{[C_6H_8O_6]_0^{n-1} - (n-1)K_1 t} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (A1.9)$$

Dado que:

$$[C_6H_{10}O_7] = [C_6H_8O_6]_0 - [C_6H_8O_6] \quad (A1.10)$$

a concentração de ácido glucurónico devido à hidrólise de DGL será dada por:

$$[C_6H_{10}O_7] = [C_6H_8O_6]_0 - \left( \frac{[C_6H_8O_6]_0^{n-1}}{[C_6H_8O_6]_0^{n-1} - (n-1)K_1 t} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (A1.11)$$

Esta operação só tem significado físico quando  $n$  é diferente de 1. Quando  $n=1$ , a equação (A1.6) é substituída por:

$$\frac{d[C_6H_8O_6]}{dt} = -K_1 [C_6H_8O_6] \quad (A1.12)$$

$$\frac{1}{[C_6H_8O_6]} d[C_6H_8O_6] = -K_1 dt \quad (A1.13)$$

$$\ln[C_6H_8O_6] - \ln[C_6H_8O_6]_0 = -K_1 t \quad (A1.14)$$

$$[C_6H_8O_6] = [C_6H_8O_6]_0 e^{-K_1 t} \quad (A1.15)$$

Tendo em conta a relação (A1.10), a concentração de ácido glucurónico será dada por:

$$[C_6H_{10}O_7] = [C_6H_8O_6]_0(1 - e^{-K_1 t}) \quad (A1.16)$$

Assim, se a cinética de dissociação do ácido glucurónico for de ordem m:

$$\frac{d[C_6H_{10}O_7]}{dt} = -K_2[C_6H_{10}O_7]^m \quad (A1.17)$$

como:

$$\frac{d[C_6H_{10}O_7]}{dt} = -\frac{d[H^+]}{dt} \quad (A1.18)$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = K_2[C_6H_{10}O_7]^m \quad (A1.19)$$

$$d[H^+] = K_2[C_6H_{10}O_7]^m dt \quad (A1.20)$$

Se  $K_2$  for muito pequeno e muito menor do que  $K_1$ , após um período inicial de rápida variação, a concentração de ácido glucurónico poderá, em primeira aproximação, ser considerada independente do tempo de reação. Neste caso, será válida a seguinte aproximação:

$$[H^+] - [H^+]_0 = K_2[C_6H_{10}O_7]^m t \quad (A1.21)$$

em que  $[H^+]_0$ , é a concentração inicial de iões  $H^+$  no meio. Logaritimizando a expressão anterior obtem-se:

$$\log[H^+] = \log[K_2[C_6H_{10}O_7]^m t + 10^{\log[H^+]_0}] \quad (A1.22)$$

Tendo em conta que  $-\log[H^+] = pH$ , obtém-se a seguinte expressão:

$$pH = -\log(K_2[C_6H_{10}O_7]^m t + 10^{-pH_0}) \quad (A1.23)$$

em que  $pH_0$  é o pH inicial (para  $t=0$ ) do meio e  $C_6H_{10}O_7$  é a concentração de ácido glucurónico a cada instante da reação de decomposição do DGL, dada pelas expressões (A1.11) se  $n \neq 1$  ou (A1.16) se  $n=1$ .